

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002 年 7 月 25 日 (25.07.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/057335 A1

(51) 国際特許分類: C08G 63/84

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/00266

(22) 国際出願日: 2002 年 1 月 17 日 (17.01.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

| | | |
|---------------|------------------------------|----|
| 特願2001-10474 | 2001 年 1 月 18 日 (18.01.2001) | JP |
| 特願2001-43106 | 2001 年 2 月 20 日 (20.02.2001) | JP |
| 特願2001-43118 | 2001 年 2 月 20 日 (20.02.2001) | JP |
| 特願2001-44629 | 2001 年 2 月 21 日 (21.02.2001) | JP |
| 特願2001-47101 | 2001 年 2 月 22 日 (22.02.2001) | JP |
| 特願2001-63902 | 2001 年 3 月 7 日 (07.03.2001) | JP |
| 特願2001-104985 | 2001 年 4 月 3 日 (03.04.2001) | JP |
| 特願2001-282044 | 2001 年 9 月 17 日 (17.09.2001) | JP |
| 特願2001-302937 | 2001 年 9 月 28 日 (28.09.2001) | JP |
| 特願2001-302938 | 2001 年 9 月 28 日 (28.09.2001) | JP |

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋紡績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目 2 番 8 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中嶋 孝宏 (NAKA-JIMA, Takahiro) [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県大津市堅田 2 丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内 Shiga (JP). 塚本 健一 (TSUKAMOTO, Ken-ichi) [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県大津市堅田 2 丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内 Shiga (JP). 形舞 祥一

(GYOBU, Shoichi) [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県大津市堅田 2 丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内 Shiga (JP). 桑田 光啓 (KUWATA, Mitsuyoshi) [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県大津市堅田 2 丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内 Shiga (JP). 森山 暢夫 (MORIYAMA, Nobuo) [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県大津市堅田 2 丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内 Shiga (JP).

(74) 代理人: 鈴木 崇生, 外 (SUZUKI, Takao et al.); 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島 7 丁目 1 番 2 0 号 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYMERIZATION CATALYST FOR POLYESTER, POLYESTER, AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: ポリエステル重合触媒、ポリエステル、およびポリエステルの製造方法

(57) Abstract: A polyester which is produced with a polymerization catalyst containing metals other than antimony and germanium as major metallic ingredients and which is reduced in filter clogging during molding, etc. The polyester contains at least one member selected from the group consisting of alkali metals, alkali metal compounds, alkaline earth metals, and alkaline earth metal compounds and at least one member selected from the group consisting of aluminum and compounds thereof, the contents of these satisfying the following relationships (1) and (2). $[M] < 0.05$ (1) $[M] / [Al] \leq 20$ (2) ([M] and [A] indicate the total content of the alkali metal atoms and alkaline earth metal atoms and the content of the aluminum atoms, respectively, both in terms of mol% based on the acid ingredient(s) contained in the polyester.) The polyester is usable in a fiber, film, hollow molding, etc.

[続葉有]

WO 02/057335 A1



(57) 要約:

アンチモンおよびゲルマニウム以外の金属成分を触媒の主たる金属成分とする重合触媒を用いて製造されたポリエステルであって、かつ成形時のフィルター詰まり等が改善されたポリエステル、及びその製造方法、ポリエステル重合触媒を提供する。アルカリ金属およびそれらの化合物ならびにアルカリ土類金属およびそれらの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種と、アルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有し、かつそれらを下記 (1) および (2) 式を満足する量含有するポリエステルとする。 (1) $\langle M \rangle < 0.05$ 、(2) $\langle M \rangle / \langle Al \rangle \leq 20$ ($\langle M \rangle$ はポリエステル中の酸成分に対するアルカリ金属原子とアルカリ土類金属原子の合計のモル%を示し、 $\langle Al \rangle$ はアルミニウム原子のモル%を示す。)。ポリエステルは、繊維、フィルム、中空成形品等に変更可能である。

明 細 書

発明の名称

ポリエステル重合触媒、ポリエステル、およびポリエステルの製造方法

[技 術 分 野]

本発明はポリエステル重合触媒、ポリエステルおよびポリエステルの製造方法に関するものであり、さらに詳しくは、成形時のフィルター詰まり等が改善されたポリエステルの与えるポリエステル重合触媒、ポリエステルおよびポリエステルの製造方法に関するものである。

[背 景 技 術]

ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート（以下、PET と略す）は、機械的特性および化学的特性に優れており、多用途への応用、例えば、衣料用や産業資材用の繊維、包装用や磁気テープ用などの各種フィルムやシート、ボトルやエンジニアリングプラスチックなどの成形物への応用がなされている。

PET は、工業的にはテレフタル酸もしくはテレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとのエステル化もしくはエステル交換によってビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレートを製造し、これを高温、真空下で触媒を用いて重縮合することで得られる。重縮合時に用いられる触媒としては、三酸化アンチモンが広く用いられている。三酸化アンチモンは、安価で、かつ優れた触媒活性をもつ触媒であるが、重縮合時に金属アンチモンが析出するため、PET に黒ずみや異物が発生するといった問題点を有している。このような経緯で、アンチモンを全く含まないか或いはアンチモンを触媒主成分として含まないポリエステルが望まれている。

なおポリエステル中の上記の異物は例えば以下のような問題を起す。

(1) フィルム用のポリエステルにおいては、金属アンチモンの析出は、ポリエステル中の異物となり、溶融押し出し時の口金汚れの原因になるだけでなく、フィルムの表面欠点の原因にもなる。また、中空の成形品等の原料とした場合には

、透明性の優れた中空成形品を得ることが困難である。

(2) 繊維用のポリエステル中の異物は、繊維中に強度低下をもたらす異物となり、製糸時の口金汚れやフィルターの濾圧上昇の原因となる。ポリエステル繊維の製造においては、主に操業性の観点から、異物の発生のないポリエステル重合触媒が求められる。

重縮合触媒として、三酸化アンチモンを用いて、かつ PETの黒ずみや異物の発生を抑制する試みが行われている。例えば、特許第2666502号においては、重縮合触媒として三酸化アンチモンとビスマスおよびセレンの化合物を用いることで、PET中の黒色異物の生成を抑制している。また、特開平9-291141号においては、重縮合触媒としてナトリウムおよび鉄の酸化物を含有する三酸化アンチモンを用いると、金属アンチモンの析出が抑制されることを述べている。ところが、これらの重縮合触媒では、結局アンチモンの含有量を低減するという目的は達成できない。

アンチモン化合物以外の重縮合触媒としては、チタン化合物やスズ化合物がすでに提案されているが、これらを用いて製造されたポリエステルは溶融成形時に熱劣化を受けやすく、またポリエステルが著しく着色するという問題点を有する。

このような、チタン化合物を重縮合触媒として用いたときの問題点を克服する試みとして、例えば、特開昭55-116722号では、テトラアルコキシチタネートをコバルト塩およびカルシウム塩と同時に用いる方法が提案されている。また、特開平8-73581号によると、重縮合触媒としてテトラアルコキシチタネートをコバルト化合物と同時に用い、かつ蛍光増白剤を用いる方法が提案されている。ところが、これらの技術では、テトラアルコキシチタネートを重縮合触媒として用いたときのPETの着色は低減されるものの、PETの熱分解を効果的に抑制することは達成されていない。

アルミニウム化合物は一般に触媒活性に劣ることが知られている。アルミニウム化合物の中でも、アルミニウムのキレート化合物は他のアルミニウム化合物に比べて重縮合触媒として高い触媒活性を有することが報告されているが、上述のアンチモン化合物やチタン化合物と比べると十分な触媒活性を有しているとは言え

ず、しかもアルミニウム化合物を触媒として用いて長時間を要して重合したポリエステルは熱安定性や熱酸化安定性に劣るという問題点があった。また、アルミニウム化合物を触媒として用いて重合したポリエステルは、ポリエステルに不溶性の異物が多く生成し、ポリエステルの成形時に該異物に起因したフィルター詰まりが起こり、かつ繊維に使用したときには紡糸時の糸切れ等が頻繁に起こり、またフィルムに使用したときはフィルム物性などが悪化するという問題を有していた。

一方、アルカリ金属またはその化合物とアルミニウムのキレート化合物とを共存すると優れた触媒活性が発現することが特公昭46-41031号に開示されている。該公報に記載の方法に従って重合したポリエステルは、熱安定性には優れるものの、熱酸化安定性には依然劣るという問題を有しており、また、ポリエステルに不溶性の異物が多く生成し、ポリエステルの成形時に該異物に起因したフィルター詰まりが起こり、かつ繊維に使用したときには紡糸時の糸切れ等が頻繁に起こり、またフィルムに使用したときはフィルム物性などが悪化するという問題を有しており、実用には向かなかった。

アルミニウム化合物にアルカリ土類金属化合物を添加して十分な触媒活性を有する触媒とする技術もあるが、実用的な触媒活性を得ようとするアルカリ土類金属化合物の添加量が多く必要であり、その結果得られるポリエステルの熱安定性、熱酸化安定性が低下し、加熱による着色が大きく、ポリエステルに不溶性の異物の発生量も多くなる。

アンチモン化合物以外で優れた触媒活性を有しかつ上記の問題を有しないポリエステルを与える触媒としては、ゲルマニウム化合物がすでに実用化されているが、この触媒は非常に高価であるという問題点や、重合中に反応系から外へ留出しやすいため反応系の触媒濃度が変化し重合の制御が困難になるという課題を有しており、触媒主成分として使用することには問題がある。

また、ポリエステルの熔融成形時の熱劣化を抑制する方法として、ポリエステルから触媒を除去する方法も挙げられる。ポリエステルから触媒を除去する方法としては、例えば特開平10-251394号公報には、酸性物質の存在下にポリエステル樹脂と超臨界流体である抽出剤とを接触させる方法が開示されている

。しかし、このような超臨界流体を用いる方法は技術的に困難である上に製品のコストアップにもつながるので好ましくない。

以上のような経緯で、アンチモンおよびゲルマニウム以外の金属成分を触媒の主たる金属成分とする重合触媒であり、触媒活性に優れ、かつ溶融成形時に熱劣化をほとんど起こさない熱安定性に優れたポリエステルを与える重合触媒が望まれている。

ポリエステルの溶融成形時の熱分解による分子量低下は溶融成形品の耐熱性や力学特性を低下させてしまう原因となるだけでなく、熱分解による副生物に由来する成形品の品質低下、例えば着色の増加などにつながる。公知のアンチモン触媒やゲルマニウム触媒は他のチタン触媒などに比べて、溶融成形時の熱安定性に比較的優れたポリエステルを与えるものの、依然として溶融成形時の熱劣化は完全には防ぐことができない。このような経緯で、ポリエステルの溶融成形時の熱劣化を極力抑えられるようなポリエステルを与えるポリエステル重合触媒が望まれている。

WO 98/42769や特表平11-507694号などではアルミニウム化合物を重合触媒として用いる技術が提案されている。アルミニウム化合物としては、アルミニウムアセチルアセトネート等のアルミニウムのキレート化合物、塩化アルミニウムや水酸化アルミニウム等の無機酸塩、カルボン酸のアルミニウム塩、あるいはアルミニウムアルコキサイドなどが例示されている。このうち、アルミニウムアセチルアセトネート等のアルミニウムのキレート化合物は一般に高価であり、かつ化合物中のアルミニウム含有量が低いためコストアップにつながるといった問題やエチレングリコール等の溶媒に対する溶解度が低く添加方法が制限されるという問題を有している。水酸化アルミニウムやアルミニウムアルコキサイドは系への溶解性が低く触媒活性が低いという問題やポリエステル中に不溶性の異物が発生するという問題を有している。塩化アルミニウム等の塩素を含有する無機酸塩は触媒活性には比較的優れるが、装置に対する腐食性が高いという問題や得られるポリマーの着色が大きいという問題を有する。

一方、カルボン酸のアルミニウム塩としては、酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、安息香酸アルミニウムなどが例示されており

、これらは、一般に安価で装置に対する腐食性は低い、ポリエステルに対する溶解性が低いため、触媒活性に劣るとともに、得られるポリエステルに濁りが生じるといった問題を有しており触媒として使用するには問題があった。例えば、特開平10-324741号では、酢酸アルミニウムを触媒として用いたポリエステルは不溶性の異物を形成しやすく、製糸性に劣るといった問題が生じることが記載されている。

本発明の目的は、アンチモンおよびゲルマニウム以外の金属成分を触媒の主たる金属成分とする重合触媒を用いて製造されたポリエステルであって、かつ成形時のフィルター詰まり等が改善されたポリエステルおよびその製造方法を提供するものである。

本発明の別の目的は、アンチモン化合物およびゲルマニウム化合物以外の新規なポリエステル重合触媒を使用してポリエステルの製造する方法および該方法により製造されたポリエステルの提供しようとするものである。

本発明の別の目的は、アンチモン化合物又はゲルマニウム化合物を触媒主成分として含まず、触媒活性に優れ、かつ触媒の失活もしくは除去をすることなしに、熔融成形時の熱劣化が効果的に抑制されて熱安定性に優れたポリエステルの与えるポリエステル重合触媒を提供するものである。

本発明はまた、前記触媒を使用した、フィルム、ボトル等の中空成形品、繊維、エンジニアリングプラスチック等の熔融成形を行う際の熱安定性が改善されており、バージンの樹脂を使用してもまた成形時に発生する屑を再利用しても品位に優れた製品が得られるポリエステル、並びに前記ポリエステル重合触媒を使用したポリエステルの製造方法を提供することにある。

本発明の別の目的は、熔融成形時の熱劣化を極力抑えられるようなポリエステルの与えるポリエステル重合触媒であって、前記触媒を使用した、フィルム、ボトル等の中空成形品、繊維、エンジニアリングプラスチック等の熔融成形を行う際の熱安定性が顕著に改善されており、バージンの樹脂を使用してもまた成形時に発生する屑を再利用しても品位に優れた製品が得られるポリエステル、並びに前記ポリエステル重合触媒を使用したポリエステルの製造方法を提供することにある。

本発明の別の目的は、アンチモン化合物又はゲルマニウム化合物を触媒主成分として含まず、アルミニウムを主たる金属成分とし、安価で、触媒活性に優れ、装置への腐食が少なく、さらにはポリエステルに不溶性の異物の生成が低減したポリエステルを与えるポリエステル重合触媒およびその製造方法を提供することにある。本発明はまた、前記触媒を使用したポリエステルの製造方法ならびにポリエステルを提供する。

〔発明の開示〕

本発明者らは、上記課題の解決を目指して鋭意検討を重ねた結果、アルカリ金属化合物あるいはアルカリ土類金属化合物とアルミニウム化合物とを共存した触媒を用いて重合したときに生成するポリエステルに不溶性の異物は、主にアルカリ金属化合物あるいはアルカリ土類金属化合物に起因することを見だし、さらに、ポリエステル中のアルカリ金属化合物およびアルカリ土類金属化合物とアルミニウム化合物の含有量を特定の範囲内にすることによって、この不溶性の異物の生成は効果的に抑えられ、ポリエステルを成形する時のフィルター詰まり等の問題が改善されることを見だし本発明を完成した。

すなわち、本発明は上記課題の解決法として、アルカリ金属およびそれらの化合物ならびにアルカリ土類金属およびそれらの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種と、アルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有し、かつそれらを下記（１）および（２）式を満足する量含有することを特徴とするポリエステルを提供する。

$$(1) \quad \langle M \rangle < 0.05$$

$$(2) \quad \langle M \rangle / \langle A1 \rangle \leq 20$$

（式（１），（２）中、 $\langle M \rangle$ はポリエステル中の酸成分に対するアルカリ金属原子とアルカリ土類金属原子の合計のモル％を示し、 $\langle A1 \rangle$ はポリエステル中の酸成分に対するアルミニウム原子のモル％を示す。）

また、本発明者らは、上記課題の解決を目指して鋭意検討を重ねた結果、アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物とアルミニウム化合物とを共存した触媒を用いて重合したときに生成するポリエステルに不溶性の異物は主に、ア

ルカリ金属化合物やアルカリ土類金属化合物に起因することを見いだし、さらに検討を進めた結果、リン化合物を共存することでこれらの異物は効果的に低減し、さらにポリエステル中の上記金属化合物やリン化合物の含有量を特定の範囲内にすることによって、ポリエステルに不溶性の異物の生成が効果的に抑えられ、ポリエステルを成形する時のフィルター詰まり等の問題が改善されることを見いだし本発明に到達した。

すなわち、本発明は上記課題の解決法として、アルカリ金属およびそれらの化合物ならびにアルカリ土類金属およびそれらの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種と、アルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種、ならびにリン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有し、かつそれらを下記(4)～(6)式を満足する量含有することを特徴とするポリエステルを提供する。

$$(4) \quad 0.1 \leq [M] \leq 150$$

$$(5) \quad [M] / [Al] \leq 40$$

$$(6) \quad [P] / [Al] \geq 0.01$$

(式(4)～(6)中、[M]はポリエステル中に含まれるアルカリ金属原子とアルカリ土類金属原子の合計量(ppm)を示し、[Al]および[P]はポリエステル中に含まれるアルミニウム原子とリン原子の量(ppm)をそれぞれ示す。)

また、本発明者らは、上記課題の解決を目指して鋭意検討を重ねた結果、アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物とアルミニウム化合物とを共存した触媒を用いて重合したときに生成するポリエステルに不溶性の異物は、主にアルカリ金属化合物やアルカリ土類金属化合物に起因することを見いだし、さらに検討を進めた結果、アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物の中でもリチウム、ナトリウム、カリウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウムおよびそれらの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を使用し、かつそれらのポリエステル中における含有量を特定の範囲内にし、さらにリン化合物を共存することでポリエステルに不溶性の異物の生成が効果的に抑えられ、ポリエステルの成形する時のフィルター詰まり等の問題が改善されることを見いだし本発明

に到達した。

すなわち、本発明は上記課題の解決法として、リチウム、ナトリウム、カリウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウムおよびそれらの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種と、アルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種、ならびにリン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有し、かつリチウム、ナトリウム、カリウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウムおよびそれらの化合物の含有量の合計がポリマー10⁶ g当たり金属原子換算で7.0モル以下であることを特徴とするポリエステルおよびその製造方法を提供する。

また、本発明者らは、上記課題の解決を目指して鋭意検討を重ねた結果、アルミニウムを主たる金属成分とする重合触媒を用いて製造されたポリエステルであって、かつリン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種ならびにフェノール系化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有し、さらにリン原子とアルミニウム原子の含有比を特定の範囲にしたポリエステルは、成形時のフィルター詰まりの問題や熱酸化安定性が改善されたものであることを見いだし本発明に到達した。

すなわち、本発明は上記課題の解決法として、アルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種、およびリン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種ならびにフェノール系化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有するポリエステルであって、かつポリエステル中に含まれるリン原子の量(ppm)とアルミニウム原子の量(ppm)の比が0.01～50の範囲であることを特徴とするポリエステルおよびその製造方法を提供する。

また、本発明者らは、上記課題の解決を目指して鋭意検討を重ねた結果、アルミニウム化合物を触媒として用いて重合したときに生成するポリエステルに不溶性の異物は主にアルミニウム化合物に起因することを見いだし、さらに検討を進めた結果、ポリエステル中にアルミニウム化合物とリン化合物を共存し、かつアルミニウム化合物とリン化合物の含有量を特定の比にすることでこれらの異物は効果的に低減し、ポリエステルの成形時のフィルター詰まり等の問題が改善されることを見いだし本発明に到達した。

すなわち、本発明は上記課題の解決法として、アルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種とリン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有するポリエステルであって、ポリエステル中に含まれるリン原子の量(ppm) のアルミニウム原子の量(ppm) に対する比が0.5～20の範囲にあることを特徴とするポリエステルを提供する。

また本発明は、上記金属および／または化合物を触媒として用いて製造された上記ポリエステルおよびその製造方法を提供する。

また、本発明者らは、上記課題の解決を目指して鋭意検討を重ねた結果、アルミニウム化合物はもともと触媒活性に劣るが、これに特定量のリン化合物を組み合わせることによって、重合触媒として十分な活性をもつようになることを見だし本発明に到達した。本発明の重合触媒を用いると、アンチモン化合物を用いない品質に優れたポリエステルを安価に得ることができる。

すなわち、本発明は上記課題の解決法として、アルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種とリン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を添加し、かつ添加したリン原子とアルミニウム原子のモル比が0.5～20の範囲にあることを特徴とするポリエステルの製造方法、および该方法により製造されたポリエステルを提供する。本発明はまた、アルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種とリン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種とからなるポリエステル重合触媒であって、リン原子とアルミニウム原子のモル比が上記の範囲にあることを特徴とするポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステルならびにポリエステルの製造方法を提供する。

また、本発明者らは、上記課題の解決を目指して鋭意検討を行った結果、金属または金属化合物自体は触媒活性が低いものであっても、これにリン化合物を組み合わせることで触媒活性が向上するようなポリエステル重合触媒となり、そしてこのような、金属または金属化合物とリン化合物とからなるポリエステル重合触媒は触媒活性に優れ、かつ触媒の失活もしくは除去をすることなしに、熔融成形時の熱劣化が効果的に抑制されて熱安定性に優れたポリエステルを与えるポリエステル重合触媒となることを見だし、本発明を完成した。。

すなわち、本発明は上記課題の解決法として、金属または金属化合物とリン化合物とからなるポリエステル重合触媒であって、活性パラメータ（AP）が下記（10）式を満足することを特徴とするポリエステル重合触媒を提供する。

$$(10) AP (min) < APX (min)$$

（上記式中、APは所定量の触媒を用いて275℃、0.1 Torrの減圧度で固有粘度が0.65 dl/gのポリエチレンテレフタレート（PET）を重合するのに要する時間（min）を示す。APXは上記触媒のうち金属または金属化合物のみを上記と同じ量だけ用いて上記と同じ条件でPETを重合するのに要する時間（min）を示す。）

別の本発明は、ポリエステル重合触媒であって、この触媒を用いて重合したポリエチレンテレフタレート（PET）の熱安定性パラメータ（TS）が下記（9）式を満たすことを特徴とする。該ポリエステル重合触媒を用いて重合したポリエステルからなるフィルム、ボトル等の中空成形品、繊維、エンジニアリングプラスチック等の熔融成形を行う際の熱安定性が顕著に改善されており、バージンの樹脂を使用してもまた成形時に発生する屑を再利用しても品位に優れた製品が得られる。

$$(9) TS < 0.20$$

（上記式中、TSは固有粘度（ $[IV]_1$ ）が0.64～0.66 dl/gのPET 1gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、非流通窒素雰囲気下で300℃にて2時間熔融状態に維持した後の固有粘度（ $[IV]_2$ ）から、次式により計算される数値である。

$$TS = 0.245 \{ [IV]_1^{-1.47} - [IV]_2^{-1.47} \}$$

固有粘度が0.64～0.66 dl/gのPETは、実際にはPET重合反応容器の攪拌トルクと固有粘度の相関性を予め測定しておき、重合状態をこの攪拌トルクにて管理し、攪拌トルクが所定値に達した時に重合を停止することにより得ることができる。

また、本発明者らは、カルボン酸のアルミニウム塩の触媒活性を向上することを目指して鋭意検討を重ねた結果、カルボン酸アルミニウム塩を予め水や有機溶媒に溶解したものを触媒として用いることで触媒活性が向上することを見いだし

本発明を提案するに到った。

すなわち、本発明は上記課題の解決方法として、水および／または有機溶媒に、カルボン酸アルミニウム塩からなる群より選ばれる少なくとも1種を溶解した溶液からなるポリエステル重合触媒ならびに該溶液の製造方法を提供する。

[発明を実施するための最良の形態]

本発明のポリエステルは、アルカリ金属およびそれらの化合物ならびにアルカリ土類金属およびそれらの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を、ポリエステルのジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して金属原子として合計して0.05モル%未満の量で含有していなければならない。また、0.005モル%以上含有することが好ましい。含有量が0.05モル%以上だと、ポリエステルに不溶性の異物が多く生じ、その結果、紡糸時の糸切れや成形時のフィルター詰まり等が頻繁に起こるという問題が発生する。また、レジンの着色が顕著になり、成形品の外観が損なわれるという問題やレジンの耐加水分解性が低下するという問題が発生する。含有量が0.005モル%より少ないとレジンの熱安定性に乏しくなるという問題が発生するとともに、触媒として用いる場合に触媒活性が顕著に低下するため好ましくない。含有量のより好ましい範囲としては、0.008モル%から0.03モル%であり、さらに好ましくは0.01モル%から0.02モル%の範囲である。

本発明のポリエステルは、上記のアルカリ金属およびそれらの化合物ならびにアルカリ土類金属およびそれらの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種に加えてアルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有していなければならない。また、アルカリ金属およびそれらの化合物ならびにアルカリ土類金属およびそれらの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種とアルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の含有量を、アルカリ金属原子とアルカリ土類金属原子の合計とアルミニウム原子のモル比が20以下となるようにすることが必要である。この比は0.1以上であることが好ましい。比が20を越えると、ポリエステルに不溶性の異物が多く生じ、その結果、紡糸時の糸切れや成形時のフィルター詰まり等が頻繁に起こるという

問題が発生する。また、触媒として用いる場合に触媒活性が顕著に低下するという問題が発生する。比が0.1 より小さいと、アルミニウム化合物に起因するポリエステルに不溶性の異物が多く生成し、またポリエステルの熱安定性も低下するため好ましくない。比のより好ましい範囲としては0.5 から10の範囲である。

ポリエステル中における、アルカリ金属およびそれらの化合物ならびにアルカリ土類金属およびそれらの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種とアルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の含有量を上記範囲とすることで、ポリエステルに不溶性の異物の発生が効果的に抑制され、紡糸時の糸切れや成形時のフィルター詰まり等の問題が改善される。

また、本発明のアルミニウムおよびその化合物の含有量は、ポリエステルのジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して、アルミニウム原子として0.001 モル%から0.05モル%の範囲にあることが好ましい。アルミニウム原子の含有量が0.05モル%を越えると、生成するポリエステルの熱安定性が低下するため好ましくない。アルミニウム原子の含有量が0.001 モル%以下であると、触媒として用いる場合に触媒活性が顕著に低下するため好ましくない。より好ましくは、0.005 モル%から0.04モル%の範囲であり、さらに好ましくは0.01モル%から0.03モル%の範囲である。

本発明のポリエステルとしては、アルカリ金属原子とアルカリ土類金属原子を合計で25 ppm以下の量で含有することが異物低減の観点から好ましい。この含有量は20 ppm以下であることがより好ましく、15 ppm以下であることがさらに好ましい。

また、本発明のポリエステルには、上記したようにアルカリ金属およびそれらの化合物ならびにアルカリ土類金属およびそれらの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有することが必要であるが、このうち、アルカリ土類金属またはそれらの化合物を含有するポリエステルは、熱安定性がより低下し、加熱による着色が大きく、異物の発生量も比較的多いため、本発明のポリエステルには、アルカリ土類金属が含有されずにアルカリ金属が含有されていることが好ましい。

また、本発明のポリエステルはリン化合物を含有することが好ましい。リン化

化合物を含有することで、アルカリ金属やアルカリ土類金属に由来する異物の発生が抑制されるという効果が得られるとともに、ポリエステル熱安定性も改善する。

アルミニウム又はその化合物およびアルカリ土類金属またはそれらの化合物を含有するポリエステルは、上述したように、熱安定性に劣る傾向があり、異物の発生量も比較的多いが、アルカリ土類金属を本発明の範囲で含有し、さらにリン化合物を含有することで、ポリエステルの熱安定性や異物の問題が改善する。

本発明の方法に従ってポリエステルの製造する際にリン化合物を添加すると、ポリエステルに不溶性の異物の生成が効果的に抑制されるため好ましい。また、リン化合物を添加することで、ポリエステルの熱安定性等も向上することが可能であるため好ましい。

本発明のリン化合物の使用量としては、重合して得られるポリエステルのジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して 5×10^{-5} モル% から 1 モル% の範囲であることが好ましく、更に好ましくは 1×10^{-4} モル% から 0.5 モル% の範囲であることである。

また、別の本発明のポリエステルは、アルカリ金属およびそれらの化合物ならびにアルカリ土類金属およびそれらの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を、ポリエステル中に金属原子として合計して 0.1ppm 以上 150ppm 以下の量で含有していなければならない。含有量が 150ppm より多いと、ポリエステルに不溶性の異物が多く生じ、その結果、紡糸時の糸切れや成形時のフィルター詰まり等が頻繁に起こるという問題が発生する。また、レジンの着色が顕著になり、成形品の外観が損なわれるという問題やレジンの熱安定性や耐加水分解性が低下するという問題が発生する。含有量が 0.1ppm より少ないとレジンの熱安定性に乏しくなるという問題が発生するとともに、触媒として用いる場合に触媒活性が顕著に低下するという問題が発生する。含有量のより好ましい範囲としては、1ppm 以上 100ppm 以下であり、さらに好ましくは 5ppm 以上 50ppm 以下である。

本発明のポリエステルは、上記のアルカリ金属およびそれらの化合物ならびにアルカリ土類金属およびそれらの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種に加えてアルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種

を含有していなければならない。また、アルカリ金属およびそれらの化合物ならびにアルカリ土類金属およびそれらの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種とアルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の含有量を、ポリエステル中のアルカリ金属原子とアルカリ土類金属原子の合計の含有量(ppm) とアルミニウム原子の含有量(ppm) の比が40以下となるようにすることが必要である。この比は0.05以上であることが好ましい。比が40を越えると、ポリエステルに不溶性の異物が多く生じ、その結果、紡糸時の糸切れや成形時のフィルター詰まり等が頻繁に起こるという問題が発生する。また、触媒として用いる場合に触媒活性が顕著に低下するという問題が発生する。比が0.05より小さいと、アルミニウム化合物に起因するポリエステルに不溶性の異物が多く生成し、またポリエステルの熱安定性も低下するため好ましくない。比のより好ましい範囲としては、0.1 以上20以下であり、さらに好ましくは0.5 以上10以下である。

本発明のポリエステルは、アルカリ金属およびそれらの化合物ならびにアルカリ土類金属およびそれらの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種とアルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種に加えてリン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有していなければならない。また、リン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種とアルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の含有量を、ポリエステル中のリン原子の含有量(ppm) とアルミニウム原子の含有量(ppm) の比が0.01以上となるようにすることが必要である。この比は30以下であることが好ましい。比が0.01より小さいと、アルミニウム化合物に起因するポリエステルに不溶性の異物が多く生成するという問題やポリエステルの熱安定性が低下するという問題が発生する。比が30を越えると、ポリエステルに不溶性の異物が多く生成し、また触媒として用いる場合に触媒活性が顕著に低下するという問題が発生するため好ましくない。比のより好ましい範囲としては、0.1 以上20以下であり、さらに好ましくは1 以上10以下である。

ポリエステル中における、アルカリ金属およびそれらの化合物ならびにアルカリ土類金属およびそれらの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種とアル

ミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種、ならびにリン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の含有量を上記範囲とすることで、ポリエステルに不溶性の異物の発生が効果的に抑制され、紡糸時の糸切れや成形時のフィルター詰まり等の問題が改善される。

また、本発明におけるアルミニウムおよびその化合物は、ポリエステル中にアルミニウム原子として0.5ppm以上500ppm以下の範囲で含有されていることが好ましい。アルミニウム原子の含有量が500ppmを越えると、アルミニウム化合物に起因するポリエステルに不溶性の異物が多く生成したりポリエステルの熱安定性が低下するため好ましくない。アルミニウム原子の含有量が0.5ppmより少ないと、アルカリ金属化合物やアルカリ土類金属化合物に起因する異物が多く生成したり、触媒として用いる場合に触媒活性が顕著に低下するため好ましくない。より好ましくは、5ppm以上70ppm以下の範囲であり、さらに好ましくは10ppm以上30ppm以下の範囲である。

また、本発明におけるリン化合物は、ポリエステル中にリン原子として1ppm以上1000ppm以下の範囲で含有されていることが好ましい。リン原子の含有量が1ppmより少ないと、ポリエステルに不溶性の異物の生成を抑制する効果に乏しく、またポリエステルの熱安定性が低くなるため好ましくない。リン原子の含有量が1000ppmを越えると、ポリエステルに不溶性の異物が多く生成するため好ましくない。より好ましくは、10ppm以上200ppm以下の範囲であり、さらに好ましくは20ppm以上100ppm以下の範囲である。

本発明のポリエステルには、アルカリ金属およびそれらの化合物ならびにアルカリ土類金属およびそれらの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有することが必要であるが、これらのうち、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムおよびそれらの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有することが、ポリエステル中の異物の低減やポリエステルの着色の低減の観点から好ましい。これらの中でも、リチウム、カルシウムおよびそれらの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有するとポリエステルの熱安定性が優れるため好ましい。さらにポリエステルの着色低減の観点からカルシウムおよびそれらの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有する

ことが好ましい。

本発明は、上記した金属および／または化合物を触媒として用いて製造されたポリエステルおよびその製造方法にも関する。金属および／または化合物の添加量としては、最終的に得られるポリエステル中における金属原子の含有量が上記のようになることが必要である。該方法により製造されたポリエステルは、ポリエステルに不溶性の異物の発生が効果的に抑制され、紡糸時の糸切れや成形時のフィルター詰まり等の問題が改善される。

本発明において重合触媒として使用するアルカリ金属およびそれらの化合物ならびにアルカリ土類金属およびそれらの化合物としては、Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Baから選択される少なくとも1種の金属ないしその化合物であることが好ましく、このうちアルカリ金属ないしその化合物を使用するとポリエステルに不溶性の異物が低減し、ポリエステルの熱安定性にも優れるためより好ましい。アルカリ金属ないしその化合物を使用する場合、Li, Na, Kないしそれらの化合物の使用が好ましく、このうちLiないしその化合物を使用するとポリエステルに不溶性の異物がより低減するためとくに好ましい。

また、別の本発明のポリエステルは、リチウム、ナトリウム、カリウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウムおよびそれらの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種と、アルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種、ならびにリン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有し、かつリチウム、ナトリウム、カリウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウムおよびそれらの化合物の含有量の合計がポリマー10⁶ g当たり金属原子換算で7.0モル以下であることを特徴とする。該含有量が7.0モルより多いと、ポリエステルに不溶性の異物が多く生じ、その結果、紡糸時の糸切れや成形時のフィルター詰まり等が頻繁に起こるという問題が発生する。また、レジンの着色が顕著になり、成形品の外観が損なわれるという問題やレジンの熱安定性や耐加水分解性が低下するという問題が発生する。該含有量は0.05モル以上であることが好ましく、これより少ないとレジンの熱安定性に乏しくなる場合があり、また触媒として用いる場合に触媒活性が顕著に低下する場合がある。該含有

量は0.1～4.0モルであることがより好ましく、さらに好ましくは0.2～2.5モルであり、特に好ましくは0.2～1.2モルである。このようなポリエステルは、ポリエステルに不溶性の異物の発生が効果的に抑制され、紡糸時の糸切れや成形時のフィルター詰まり等の問題が改善される。

本発明のポリエステル中のアルミニウムおよびその化合物の含有量は、アルミニウム原子として0.5～500ppmであることが好ましい。アルミニウム原子の含有量が500ppmを越えると、アルミニウム化合物に起因するポリエステルに不溶性の異物が多く生成したりポリエステルの熱安定性が低下するため好ましくない。アルミニウム原子の含有量が0.5ppmより少ないと、アルカリ金属化合物やアルカリ土類金属化合物に起因する異物が多く生成したり、触媒として用いる場合に触媒活性が顕著に低下するため好ましくない。より好ましくは、5～70ppmの範囲であり、さらに好ましくは10～40ppmの範囲であり、特に好ましくは15～25ppmの範囲である。

また、本発明のポリエステル中のリン化合物の含有量は、リン原子として1～1000ppmであることが好ましい。リン原子の含有量が1ppmより少ないと、ポリエステルに不溶性の異物の生成を抑制する効果に乏しく、またポリエステルの熱安定性が低くなるため好ましくない。リン原子の含有量が1000ppmを越えると、ポリエステルに不溶性の異物が多く生成するため好ましくない。より好ましくは、10～200ppmの範囲であり、さらに好ましくは20～100ppmの範囲である。

本発明のポリエステルは、リチウム、ナトリウム、カリウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウムおよびそれらの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有することが必要であるが、これらのうち、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウムおよびそれらの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有することが、ポリエステル中の異物の低減やポリエステルの着色の低減や熱安定性の向上の観点から好ましい。これらの中でも、リチウム、ナトリウムおよびそれらの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有することが好ましい。

本発明は、リチウム、ナトリウム、カリウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウムおよびそれらの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種と、アル

ミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種、ならびにリン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を、それらの含有量が最終的に得られるポリエステルに対して上述したような範囲となるように、触媒として用いてポリエステルを製造する方法にも関する。該方法により得られるポリエステルは、ポリエステルに不溶性の異物の発生が効果的に抑制され、紡糸時の糸切れや成形時のフィルター詰まり等の問題が改善される。

また、別の本発明のポリエステルは、アルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種、およびリン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種ならびにフェノール系化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有するポリエステルであって、かつポリエステル中に含まれるリン原子の量(ppm)とアルミニウム原子の量(ppm)の比が0.01～50の範囲であることを特徴とする。リン原子の量(ppm)とアルミニウム原子の量(ppm)の比(リン原子量/アルミニウム原子量)が0.01より小さいと、アルミニウム化合物に起因するポリエステルに不溶性の異物が多く生じ、その結果、紡糸時の糸切れや成形時のフィルター詰まり等が頻繁に起こるという問題が発生する。また、レジン着色が顕著になり、成形品の外観が損なわれるという問題やレジンの熱安定性や熱酸化安定性が低下するという問題が発生する。比が50を越えた場合も、ポリエステルに不溶性の異物が多く生じ、その結果、紡糸時の糸切れや成形時のフィルター詰まり等が頻繁に起こるという問題が発生する。また、触媒として用いる場合に触媒活性が顕著に低下するという問題が発生する。比の好ましい範囲は0.1～20であり、より好ましくは0.5～10である。

本発明のポリエステル中のアルミニウムおよびその化合物の含有量は、アルミニウム原子として0.5～500ppmであることが好ましい。アルミニウム原子の含有量が500ppmを越えると、アルミニウム化合物に起因するポリエステルに不溶性の異物が多く生成したりポリエステルの熱安定性や熱酸化安定性が低下するため好ましくない。アルミニウム原子の含有量が0.5ppmより少ないと、触媒として用いる場合に触媒活性が顕著に低下するため好ましくない。より好ましくは、5～70ppmの範囲であり、さらに好ましくは10～40ppmの範囲であり、特に好ましくは15～25ppmの範囲である。

本発明のポリエステルは、リン化合物を含有することでアルミニウム化合物の触媒活性を向上する効果に加えて、異物の発生が抑えられ、かつポリエステルの熱安定性や熱酸化安定性が改善されたものである。さらに、フェノール系化合物を含有することで、ポリエステルの熱酸化安定性がより一層向上し、その結果ポリエステルが熱劣化や黄変が抑制される。

また、別の本発明は、リン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種ならびにフェノール系化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有するポリエステルであって、かつポリエステル中に含まれる金属原子の総量がポリエステルに対して100ppm以下であることを特徴とする。該ポリエステルは、成形時のフィルター詰まりの問題が改善されており、さらに熱安定性や熱酸化安定性が改善されており、かつ金属原子の量が少量であるためポリエステル中の異物が低減されており、ポリエステルからの抽出物も低減される。金属原子の総量が100ppmを越えると、ポリエステル中の異物が増加しポリエステルの品質が損なわれるため好ましくない。金属原子は総量で1ppm以上ポリエステル中に含有されることが、該金属種を触媒として用いる場合に触媒活性が効果的に発揮されるため好ましい。金属原子の総量は3～50ppmであることが好ましく、5～30ppmであることがとくに好ましい。金属種としてはとくに限定はされないが、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウムから選ばれる1種以上であることが好ましい。

本発明のポリエステル中のリン化合物の含有量は、リン原子として1～1000ppmであることが好ましい。リン原子の含有量が1ppmより少ないと、ポリエステルの不溶性の異物の生成を抑制する効果に乏しく、またポリエステルの熱安定性や熱酸化安定性が低くなるため好ましくない。リン原子の含有量が1000ppmを越えると、ポリエステルの不溶性の異物が多く生成するため好ましくない。より好ましくは、10～200ppmの範囲であり、さらに好ましくは20～100ppmの範囲である。

また一方で、本発明のポリエステルには、アルカリ金属およびそれらの化合物ならびにアルカリ土類金属およびそれらの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有すると、ポリエステルの熱安定性等の物性が向上するため好ましい。これらのうち、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウ

ムおよびそれらの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有することが、ポリエステル中の異物の低減やポリエステルの着色の低減の観点から好ましい。これらの中でも、リチウム、カルシウムおよびそれらの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有するとポリエステルの熱安定性が優れるため好ましい。さらにポリエステルの着色低減の観点からカルシウムおよびそれらの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有することが好ましい。

本発明のポリエステルにアルカリ金属、アルカリ土類金属並びにそれらの化合物を含有する場合、その含有量は、ポリエステルの全ポリカルボン酸ユニットのモル数に対して、 1×10^{-6} 以上0.1モル%未満であることが好ましく、より好ましくは 5×10^{-6} ～0.05モル%であり、さらに好ましくは 1×10^{-5} ～0.03モル%であり、特に好ましくは、 1×10^{-5} ～0.01モル%である。アルカリ金属、アルカリ土類金属の含有量が少量であるため、熱安定性の低下、耐加水分解性の低下、異物の発生、着色等の問題が低減される。アルカリ金属、アルカリ土類金属並びにその化合物の含有量が0.1モル%以上になると熱安定性の低下、異物発生や着色の増加、耐加水分解性の低下等が製品加工上問題となる場合が発生する。含有量が 1×10^{-6} モル%未満では、含有してもその効果が明確ではない。

本発明は、上記した化合物を触媒として用いて上記してきたようなポリエステルの製造する方法にも関する。

また、別の本発明のポリエステルは、アルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種とリン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有するポリエステルであり、かつポリエステル中に含まれるリン原子の量(ppm)のアルミニウム原子の量(ppm)に対する比が0.5～20の範囲にあることが必要である。この比が0.5より小さいと、アルミニウム化合物に起因するポリエステルの不溶性の異物が多く生じ、その結果、紡糸時の糸切れや成形時のフィルター詰まり等が頻繁に起こるという問題が発生する。また、レジン着色が顕著になり、成形品の外観が損なわれるという問題やレジンの熱安定性が低下するという問題が発生する。比が20を越えた場合も、ポリエステルの不溶性の異物が多く生じ、その結果、紡糸時の糸切れや成形時のフィルター詰まり等が

頻繁に起こるという問題が発生する。また、触媒として用いる場合に触媒活性が顕著に低下するという問題が発生する。比の好ましい範囲は1～15であり、より好ましくは3～10である。

ポリエステル中における、アルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種とリン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の含有量を上記範囲とすることで、ポリエステルに不溶性の異物の発生が効果的に抑制され、紡糸時の糸切れや成形時のフィルター詰まり等の問題が改善される。

また、本発明のアルミニウムおよびその化合物は、ポリエステル中にアルミニウム原子として1ppm以上100ppm以下の範囲で含有されていることが好ましい。アルミニウム原子の含有量が100ppmを越えると、アルミニウム化合物に起因するポリエステルに不溶性の異物が多く生成したりポリエステルの熱安定性が低下するため好ましくない。アルミニウム原子の含有量が1ppmより少ないようにすると、触媒として用いる場合に触媒活性が顕著に低下するため好ましくない。より好ましくは、5ppm以上70ppm以下の範囲であり、さらに好ましくは10ppm以上30ppm以下の範囲である。

また、本発明のリン化合物は、ポリエステル中にリン原子として5ppm以上200ppm以下の範囲で含有されていることが好ましい。リン原子の含有量が5ppmより少ないと、ポリエステルに不溶性の異物の生成を抑制する効果に乏しく、またポリエステルの熱安定性が低くなるため好ましくない。リン原子の含有量が200ppmを越えると、ポリエステルに不溶性の異物が多く生成するため好ましくない。より好ましくは、10ppm以上100ppm以下の範囲であり、さらに好ましくは20ppm以上80ppm以下の範囲である。

本発明のリン化合物のポリマー中における存在形態は特に限定はされないが、ポリエステル重合触媒として、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物のいずれかの形態で用いることが好ましい。ポリエステルの重合時に、これらの構造を有するリン化合物をアルミニウム化合物と共存して用いることで触媒活性の向上効果が見られる。これらの中でも、ホスホン酸系化合物の形態であるようにすると、触媒として用いた場合に触媒活性の向上効果が

大きく好ましい。ホスホン酸系化合物の中でも、芳香環構造を有する形態であるようにすると、触媒として用いた場合に触媒活性の向上効果がとくに大きく好ましい。

また一方で、本発明のポリエステルには、アルカリ金属およびそれらの化合物ならびにアルカリ土類金属およびそれらの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有すると、ポリエステルの熱安定性等の物性が向上するため好ましい。これらのうち、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムおよびそれらの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有することが、ポリエステル中の異物の低減やポリエステルの着色の低減の観点から好ましい。

本発明のポリエステルにアルカリ金属、アルカリ土類金属並びにそれらの化合物を含有する場合、その含有量は、ポリエステルの全ポリカルボン酸ユニットのモル数に対して、 1×10^{-6} 以上0.1モル%未満であることが好ましく、より好ましくは 5×10^{-6} ～0.05モル%であり、さらに好ましくは 1×10^{-5} ～0.03モル%であり、特に好ましくは、 1×10^{-5} ～0.01モル%である。アルカリ金属、アルカリ土類金属の含有量が少量であるため、熱安定性低下、耐加水分解性の低下、異物の発生、着色等の問題が低減される。アルカリ金属、アルカリ土類金属並びにその化合物の含有量が0.1モル%以上になると熱安定性の低下、異物発生や着色の増加、耐加水分解性の低下等が製品加工上問題となる場合が発生する。含有量が 1×10^{-6} モル%未満では、含有してもその効果が明確ではない。

本発明は、上記した金属および化合物を触媒として用いて製造されたポリエステルおよびその製造方法にも関する。金属および化合物の添加量としては、最終的に得られるポリエステル中における金属原子やリン原子の含有量が上記のようになることが必要である。該方法により、ポリエステルに不溶性の異物の発生が効果的に抑制され、紡糸時の糸切れや成形時のフィルター詰まり等の問題が改善される。

本発明のポリエステルは、アンチモン化合物、ゲルマニウム化合物、チタン化合物、スズ化合物などの重合触媒を用いて製造されたものでないことが好ましい。

。

また一方で、本発明のポリエステルは、アンチモン化合物、ゲルマニウム化合物、チタン化合物、スズ化合物などの重合触媒を、これらの成分の添加が前述のようなポリエステルの特性、加工性、色調等製品に問題を生じない添加量の範囲内において共存させて用いることは、これらを重合触媒として用いる場合に重合時間の短縮による生産性を向上させる際に有効であり、好ましい。

本発明のポリエステルはアンチモン原子の含有量がポリエステルに対して50 ppm以下の量になるようにすると、ポリエステルの黒ずみや異物の発生が抑制されるため好ましい。より好ましくは30 ppm以下であり、さらに好ましくは10 ppm以下である。また一方で、本発明のポリエステルはアンチモン原子を含有していないことが好ましい。

また、本発明のポリエステルはゲルマニウム原子の含有量がポリエステルに対して20 ppm以下の量になるようにすると、コスト的に不利にならないため好ましい。より好ましくは10 ppm以下であり、さらに好ましくは5 ppm以下である。また一方で、本発明のポリエステルはゲルマニウム原子を含有していないことが好ましい。

また、本発明のポリエステルはチタン原子の含有量がポリエステルに対して5 ppm以下の量になるようにすると、ポリエステルの熱安定性や色調に優れるため好ましい。より好ましくは3 ppm以下であり、さらに好ましくは1 ppm以下である。また一方で、本発明のポリエステルはチタン原子を含有していないことが好ましい。

本発明のポリエステルには、さらに、コバルトまたはその化合物を含有することが、ポリエステルの着色を低減する観点から好ましい。ただし、ポリエステル中のコバルトまたはその化合物の含有量としては、コバルト原子としてポリエステルに対して10 ppm未満の量で含有する事が好ましい。より好ましくは5 ppm未満であり、さらに好ましくは3 ppm以下である。

コバルト化合物はそれ自体ある程度の触媒活性を有していることは知られているが、十分な触媒効果を発揮する程度に添加すると得られるポリエステル重合体の明るさの低下や熱安定性の低下が起こる。本発明においては、コバルト化合物

を上記のような少量で添加による触媒効果が明確でないような添加量にて添加することにより、得られるポリエステルは、得られるポリエステルの明るさや熱安定性の低下を起すことなく着色をさらに効果的に消去できる。なお本発明におけるコバルト化合物は、着色の消去が目的であり、添加時期は重合のどの段階であってもよく、重合反応終了後であってもかまわない。

また一方で、ポリエステル重合体の熱安定性や明るさが優れたものとなるため、本発明のポリエステルはコバルト原子を含有していないことが好ましい。

また、別の本発明のポリエステル重合触媒は、アルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種とリン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種とからなり、リン原子とアルミニウム原子のモル比が0.5～20の範囲にあることを特徴とする。また、本発明のポリエステルの製造方法は、上記範囲でアルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種とリン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を添加してポリエステルの製造することを特徴とする。モル比が0.5より小さいと、触媒活性が顕著に低下し、所定の粘度のポリエステルの重合するのに多大な時間を要する。また、ポリエステルに不溶性の異物の発生やレジン着色が顕著になったり、レジンの熱安定性が低下したりするという問題が発生する。モル比が20を越えた場合も、触媒活性が顕著に低下し、所定の粘度のポリエステルの重合するのに多大な時間を要する。モル比の好ましい範囲は2～15であり、より好ましくは3～10であり、特に好ましくは4～8である。

本発明のアルミニウムおよびその化合物の添加量は、得られるポリエステルの構成する全ポリカルボン酸ユニットのモル数に対して、アルミニウム原子として0.001mol%～0.1mol%の範囲にあることが好ましい。添加量が0.1mol%を越えると、ポリエステルの熱安定性や熱酸化安定性の低下や、ポリエステルに不溶性の異物の発生やレジン着色の増加が問題になる場合が発生する。添加量が0.001mol%より少ないと触媒活性が十分に発揮されない場合がある。添加量のより好ましい範囲は、0.003mol%～0.05mol%であり、さらに好ましくは0.005mol%～0.02mol%であり、0.007mol%～0.015mol%が特に好ましい。この様にアルミニウ

ム成分の添加量が少なくても本発明の重合触媒は十分な触媒活性を示す点に大きな特徴を有する。その結果熱安定性や熱酸化安定性が優れ、アルミニウムに起因する異物や着色が低減される。

本発明のリン化合物の添加量は、得られるポリエステルを構成する全ポリカルボン酸ユニットのモル数に対して、リン原子として0.005mol%~0.2mol%の範囲にあることが好ましい。添加量が0.005mol%未満の場合には添加効果が発揮されない場合があり、0.2mol%を越えて添加すると逆にポリエステル重合触媒としての触媒活性が低下する場合がある。添加量のより好ましい範囲は、0.007mol%~0.05mol%であり、さらに好ましくは0.01mol%~0.02mol%である。

リン化合物を使用せず、アルミニウム化合物を主たる触媒成分とする技術であって、アルミニウム化合物の使用量を低減し、さらにコバルト化合物を添加してアルミニウム化合物を主触媒とした場合の熱安定性の低下による着色を防止する技術があるが、コバルト化合物を十分な触媒活性を有する程度に添加するとやはり熱安定性が低下する。従って、この技術では両者を両立することは困難である。

本発明によれば、リン化合物を特定量で使用するにより、熱安定性の低下、異物発生等の問題を起こさず、しかも金属含有成分のアルミニウムとしての添加量が少量でも十分な触媒効果を有する重合触媒が得られ、この重合触媒を使用する事によりポリエステルフィルム、ボトル等の中空成形品、繊維やエンジニアリングプラスチック等の熔融成形時の熱安定性が改善される。本発明のリン化合物の中でもリン酸やトリメチルリン酸等のリン酸エステルを添加しても添加効果がほとんど見られないため好ましくない。また、本発明のリン化合物を本発明の添加量の範囲で従来のアンチモン化合物、チタン化合物、スズ化合物、ゲルマニウム化合物等の金属含有ポリエステル重合触媒と組み合わせて使用しても、熔融重合反応を促進する効果は認められない。

また、別の本発明の特徴は、ポリエステル重合触媒であって、この触媒を用いて重合したポリエチレンテレフタレート（PET）の熱安定性パラメータ（TS）が下記（9）式を満たすことを特徴とする。

(9) $TS < 0.20$

ただし、 TS は固有粘度 ($[IV]_t$) が $0.64 \sim 0.66 \text{ dl/g}$ の PET 1g をガラス試験管に入れ 130°C で 12 時間真空乾燥した後、非流通窒素雰囲気下で 300°C にて 2 時間溶融状態に維持した後の固有粘度 ($[IV]_t$) から、次式により計算される数値である。

$$TS = 0.245 \{ [IV]_t^{-1.47} - [IV]_i^{-1.47} \}$$

非流通窒素雰囲気とは、流通しない窒素雰囲気を意味し、例えば、レジンチップを入れたガラス試験管を真空ラインに接続し、減圧と窒素封入を 5 回以上繰り返した後に 100 Torr となるように窒素を封入して封管した状態である。

かかる構成の触媒の使用によりフィルム、ボトル、繊維等の成形品を製造する際等の加熱溶融に対する溶融熱安定性が顕著に優れ、分子量低下や着色や異物の発生が少ない成形品を与えるポリエステルが得られる。

TS は、 0.17 以下であることがより好ましく、 0.15 以下であることが特に好ましい。

従来、 TS が上記範囲となるような PET を与えるポリエステル重合触媒は知られていなかった。本発明では、 TS が上記範囲となるような PET を与えるポリエステル重合触媒を見だし、該ポリエステル重合触媒を用いて重合したポリエステルからなるフィルム、ボトル等の中空成形品、繊維、エンジニアリングプラスチック等の溶融成形を行う際の熱安定性が顕著に改善されており、バージンの樹脂を使用してもまた成形時に発生する屑を再利用しても品位に優れた製品が得られることを見いだしたことが別の特徴である。

上述のポリエステル重合触媒はリン化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を触媒構成成分として含むことが好ましい。

別の本発明のポリエステル重合触媒は、金属または金属化合物とリン化合物とからなるものであって、活性パラメータ (AP) が下記 (10) 式を満足することを特徴とする。

$$(10) AP(\text{min}) < APX(\text{min})$$

ただし、 AP は所定量の触媒を用いて 275°C 、 0.1 Torr の減圧度で固有粘度が 0.65 dl/g のポリエチレンテレフタレート (PET) を重合するの

に要する時間 (min) を示し、APXは上記触媒のうち金属または金属化合物のみを上記と同じ量だけ用いた場合のAPである。

APの測定方法は、具体的には以下の通りである。

- 1) (BHET製造工程) テレフタル酸とその2倍モル量のエチレングリコールを使用し、エステル化率が95%のビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート(BHET)及びオリゴマーの混合物(以下、BHET混合物という)を製造する。
- 2) (触媒添加工程) 上記のBHET混合物に所定量の触媒を添加し、窒素雰囲気下常圧にて245℃で10分間攪拌し、次いで50分間を要して275℃まで昇温しつつオリゴマーの混合物の反応系の圧力を徐々に下げて0.1 Torrとする。
- 3) (重縮合工程) 275℃、0.1 Torrで重縮合反応を行い、ポリエチレンテレフタレートの固有粘度(IV)が0.65 dl/gに到達するまで重合する。
- 4) 重縮合工程に要した重合時間をAP(min)とする。

これらは、バッチ式の反応装置を用いて行う。

- 1) (BHET製造工程) におけるBHET混合物の製造は、公知の方法で行われる。例えば、テレフタル酸とその2倍モル量のエチレングリコールを攪拌機付きのバッチ式オートクレープに仕込み、0.25 MPaの加圧下に245℃にて水を系外に留去しつつエステル化反応を行うことにより製造される。

活性パラメータAPを上記範囲内とすることにより、リン化合物を共存することによる熱安定性の向上に加えて、反応速度がより速く、重縮合によりポリエステルを製造する時間がより短縮される。APは0.9 APX以下であることがより好ましく、0.8 APX以下であることがさらに好ましく、0.7 APX以下であることが特に好ましい。

- 2) (触媒添加工程) における「所定量の触媒」とは、触媒の活性に応じて変量して使用される触媒量を意味し、活性の高い触媒では少量であり、活性の低い触媒ではその量は多くなる。

一般に、リン化合物はポリエステルの安定剤として知られており、ポリエステ

ルの熱劣化を抑制することが可能であることが知られているが、従来、活性パラメータAPが、上記の範囲になるような金属または金属化合物とリン化合物とからなるポリエステル重合触媒は知られていなかった。実際に、ポリエステル重合の代表的な触媒であるアンチモン化合物、チタン化合物、あるいはゲルマニウム化合物を重合触媒としてポリエステルを重合する際に、リン化合物を添加しても実質的に有用なレベルまで重合が促進されることは認められない。本発明では、活性パラメータAPが、上記の範囲になるような金属または金属化合物とリン化合物とからなるポリエステル重合触媒を見だし、該重合触媒を用いることで触媒活性に優れ、かつ触媒の失活もしくは除去をすることなしに、溶融成形時の熱劣化が効果的に抑制されて熱安定性に優れたポリエステルが与えられることを見いだしたことに特徴を有する。

上述のポリエステル重合触媒は、さらに、該触媒を用いて重合したポリエチレンテレフタレート（PET）の熱安定性パラメータ（TS）が下記（9）式を満たすことが好ましい。

$$(9) \quad TS < 0.20$$

かかる構成の触媒の使用により、触媒活性に優れ、かつフィルム、ボトル、繊維等の成形品を製造する際等の加熱溶融に対する溶融熱安定性が顕著に優れ、分子量低下や着色や異物の発生が少ない成形品を与えるポリエステルが得られる。

TSは、0.18以下であることがより好ましく、0.15以下であることが特に好ましい。

本発明のポリエステル重合触媒は、該触媒を用いて重合したポリエチレンテレフタレート（PET）の熱酸化安定性パラメータ（TOS）が下記式（11）を満たすことが好ましい。

$$(11) \quad TOS < 0.10$$

上記式中、TOSは溶融重合したIVが0.64～0.66dl/gのPETレジッチップを冷凍粉碎して20メッシュ以下の粉末として130℃で12時間真空乾燥したもの0.3gをガラス試験管に入れ70℃で12時間真空乾燥した後、シリカゲルで乾燥した空気下で230℃、15分間加熱した後のIVから、下記計算式を用いて求められる。

$$TOS = 0.245 \{ [IV]_{11}^{-1.47} - [IV]_1^{-1.47} \}$$

[IV]₁ および [IV]₁₁ はそれぞれ加熱試験前と加熱試験後の IV (dl/g) を指す。

シリカゲルで乾燥した空気下で加熱する方法としては、例えば、シリカゲルを入れた乾燥管をガラス試験管上部に接続し、乾燥した空気下で加熱する方法が例示できる。

上述の構成のポリエステル重合触媒の使用により、耐熱老化性にも優れたフィルムやボトルのような成形品を与えるポリエステルが得られる。

TOS は、より好ましくは 0.09 以下、さらに好ましくは 0.08 以下である。

本発明において、TS、TOS を測定するために使用する PET レジンチップは、上記 1) ~ 3) の工程を経た後、熔融状態からの急冷によって作製されたものを使用する。これらの測定に用いるレジンチップの形状としては、例えば、長さ約 3 mm、直径約 2 mm のシリンダー形状のレジンチップを使用する。

また本発明のポリエステル重合触媒は、活性パラメータ (AP) が下記式 (12) を満たすことが好ましい。

$$(12) \quad AP \text{ (min)} < 2T \text{ (min)}$$

T は三酸化アンチモンを触媒として生成ポリエチレンテレフタレート中の酸成分に対してアンチモン原子として 0.05 mol % となるように添加した場合の AP である。

本発明において比較の為に使用する三酸化アンチモンは、純度 99% 以上の三酸化アンチモンを使用する。例えば、市販品の Antimony (III) oxide (ALDRICH CHEMICAL 社製、純度 99.999%) を使用する。

活性パラメータ AP を上記範囲内とすることにより、反応速度が速く、重縮合によりポリエステルの製造時間が短縮されるため好ましい。AP は 1.5 T 以下であることがより好ましく、1.3 T 以下であることがさらに好ましく、1.0 T 以下であることが特に好ましい。

本発明のポリエステル重合触媒を構成する金属成分としては、アンチモン、チタン、ゲルマニウム以外であればとくに限定はされないが、アルカリ金属、アル

カリ土類金属、アルミニウムやガリウム等のIIIA族の元素、ケイ素等のIVA族の元素、各種の遷移金属、およびランタノイド元素などが挙げられる。このうち、IIIA族の元素が好ましく、それらの中でもアルミニウムがとくに好ましい。これらの金属の化合物としては、特に限定はされないが、具体的には、これら金属のギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、蔞酸などの飽和脂肪族カルボン酸塩、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和脂肪族カルボン酸塩、安息香酸などの芳香族カルボン酸塩、トリクロロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸塩、乳酸、クエン酸、サリチル酸などのヒドロキシカルボン酸塩、炭酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、炭酸水素、リン酸水素、硫化水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸などの無機酸塩、1-プロパンスルホン酸、1-ペンタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの有機スルホン酸塩、ラウリル硫酸などの有機硫酸塩、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、*i*s*o*-プロポキシ、*n*-ブトキシ、*tert*-ブトキシなどのアルコキサイド、アセチルアセトネートなどとのキレート化合物、水素化物、酸化物、水酸化物などが挙げられる。

ポリエステルを製造する際の上記の金属成分の好ましい使用量は、用いる金属種によって異なるが、ポリエステルを構成する全ポリカルボン酸ユニットのモル数に対して、金属原子として 1×10^{-6} 以上0.5モル%以下であることが好ましく、より好ましくは $5 \times 10^{-5} \sim 0.1$ モル%である。添加量が0.5モル%を越えると、得られるポリエステルの熱安定性や色調などの品質が低下するため好ましくない。添加量が 1×10^{-6} モル%未満では、添加してもその効果が明確ではない。

本発明のポリエステル重合触媒はアルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を触媒構成成分として含むことが好ましい。

本発明のアルミニウムないしアルミニウム化合物の使用量としては、得られるポリエステルのジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して0.001~0.05モル%が好ましく、さらに好ましくは、0.005~0.02モル%である。使用量が0.001モル%未満であると触媒活性が十分に発揮されない場合があり、使用量が0.05モル%以上になると、熱安定性や熱酸化安定性の低下、アルミニウムに起因する異物の発生や

着色の増加が問題になる場合が発生する。この様にアルミニウム成分の添加量が少なくても本発明の重合触媒は十分な触媒活性を示す点に大きな特徴を有する。その結果熱安定性や熱酸化安定性が優れ、アルミニウムに起因する異物や着色が低減される。

本発明のリン化合物の使用量としては、得られるポリエステルのポリカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して0.0001～0.1 モル%が好ましく、0.005～0.05モル%であることがさらに好ましい。リン化合物の添加量が0.0001モル%未満の場合には添加効果が発揮されない場合があり、0.1 モル%を超えて添加すると逆にポリエステル重合触媒としての触媒活性が低下する場合がある。

リン化合物を使用せず、アルミニウム化合物を主たる触媒成分とする技術であって、アルミニウム化合物の使用量を低減し、さらにコバルト化合物を添加してアルミニウム化合物を主触媒とした場合の熱安定性の低下による着色を防止する技術があるが、コバルト化合物を十分な触媒活性を有する程度に添加するとやはり熱安定性が低下する。従って、この技術では両者を両立することは困難である。

本発明によれば、上述のリン化合物の使用により、熱安定性の低下、異物発生等の問題を起こさず、しかも金属含有成分のアルミニウムとしての添加量が少量でも十分な触媒効果を有する重合触媒が得られ、この重合触媒を使用する事によりポリエステルフィルム、ボトル等の中空成形品、繊維やエンジニアリングプラスチック等の熔融成形時の熱安定性が改善される。本発明のリン化合物の中でもリン酸やトリメチルリン酸等のリン酸エステルを添加しても触媒活性向上効果が見られないため好ましくない。また、本発明のリン化合物を本発明の添加量の範囲で従来のアンチモン化合物、チタン化合物、ゲルマニウム化合物と組み合わせて使用しても、熔融重合反応を促進する効果は認められない。

本発明のポリエステル重合触媒を構成する成分として、リン化合物のアルミニウム塩から選択される少なくとも一種を含むことが好ましい。リン化合物のアルミニウム塩に他のアルミニウム化合物やリン化合物などを組み合わせて使用することも好ましい。

本発明のリン化合物のアルミニウム塩の使用量としては、得られるポリエステ

ルのポリカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して0.0001～0.2 モル%が好ましく、0.005 ～0.1 モル%であることがさらに好ましい。

また、別の本発明は、カルボン酸アルミニウム塩を予め水および／または有機溶媒に溶解したものを触媒として用いることに特徴を有する。

本発明のカルボン酸アルミニウム塩としては、具体的には、ギ酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、プロピオン酸アルミニウム、シユウ酸アルミニウム、アクリル酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、安息香酸アルミニウム、トリクロロ酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、クエン酸アルミニウム、酒石酸アルミニウム、サリチル酸アルミニウムなどが挙げられるが、これらのうち酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム等の酢酸のアルミニウム塩の構造を有するものや乳酸アルミニウムが系への溶解性や触媒活性の観点から好ましい。

カルボン酸のアルミニウム塩をポリエステル重合触媒として用いた例としては、酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、安息香酸アルミニウムなどがこれまでに例示されているが、これらはいずれもポリエステルに対する溶解性が低いため、触媒活性に劣るとともに、得られるポリエステルに不溶性の異物が生成するといった問題を有しており、これらの化合物をそのまま触媒として使用するには問題があった。本発明では、これらを水および／または有機溶媒に予め溶解したものを触媒として用いることで十分な触媒活性を持たせることができることを見いだしたことに特徴を有する。

本発明のカルボン酸アルミニウム塩は、ポリエステルの重合系に添加する前に、予め水および／または有機溶媒に溶解した状態にして、重合系に添加しなければならない。有機溶媒としては、グリコール類の使用が好ましく、PETを製造する場合は、エチレングリコールを用いることが好ましい。

酢酸のアルミニウム塩の構造を有するものとしては、塩基性酢酸アルミニウム、トリ酢酸アルミニウム、酢酸アルミニウム溶液などが挙げられるが、これらの中でも、溶解性および溶液の安定性の観点から、塩基性酢酸アルミニウムの使用が好ましい。塩基性酢酸アルミニウムの中でも、モノ酢酸アルミニウム、あるいはジ酢酸アルミニウムの使用が好ましい。いずれの塩基性酢酸アルミニウムも水

および／または有機溶剤に溶解したものを触媒として用いることが必要である。かかる構成の触媒を使用することにより、触媒活性に優れ、品質に優れたポリエステルを得ることが可能になる。溶剤としては、水やジオール類の使用が好ましく、PETを製造する場合は、水および／またはエチレングリコールの使用が好ましい。

また別の本発明では、カルボン酸アルミニウム塩が、ホウ酸等で安定化されたものを触媒として用いると、溶解性や溶液の安定性が優れ、触媒活性に優れるとともに、品質に優れたポリエステルが得られることを見いだしたことに特徴を有する。カルボン酸アルミニウム塩としては、酢酸のアルミニウム塩の構造を有するものが好ましく、その中でも塩基性酢酸アルミニウムの使用が好ましい。安定剤としては、ホウ酸以外に尿素、チオ尿素などが挙げられるが、ホウ酸の使用が好ましい。ホウ酸で安定化されたものを用いる場合、アルミニウムに対して等モル以下の量のホウ酸で安定化されたものを用いることが好ましく、とくに1/2～1/3モル量のホウ酸で安定化されたアルミニウム化合物の使用が好ましい。カルボン酸アルミニウム塩がホウ酸等で安定化されたものを触媒として用いる場合、これらを予め水および／または有機溶剤に溶解した状態にして重合系に添加することが、触媒活性およびポリエステルの品質の観点から好ましい。有機溶媒としては、グリコール類の使用が好ましく、PETを製造する場合は、エチレングリコールを用いることが好ましい。

塩基性酢酸アルミニウムを予め水酸化テトラエチルアンモニウム等のアルカリ化合物と混合したものを触媒として用いることが、WO 98/42769に開示されている。該方法によって不溶性異物の形成が抑制されることが述べられているが、当該技術ではアルカリ化合物の使用が必須であるため、アルカリ化合物に起因するポリエステルの着色や異物の生成が問題となる。本発明では、当該特許に記載のアルカリ化合物と本発明のアルミニウム化合物を予め混合することが必須ではない為、上述の着色や異物の問題が低減したポリエステルを得ることができる。

本発明のカルボン酸アルミニウム塩を水および／または有機溶媒に溶解した溶液を製造するために、カルボン酸アルミニウム塩を予め水に溶解した溶液を用い

ることが好ましい。該水溶液に必要な応じてジオール類等の有機溶剤を加えることが好ましい。該水溶液をそのまま重合系に添加してもよいが、添加時のヒートショックをやわらげる為に、該水溶液をエチレングリコール等のジオール類で希釈したものを重合系に添加するか、あるいは、ジオール類で希釈した溶液を液—液置換することで水を留去したものを重合系に添加することが好ましい。

カルボン酸アルミニウム塩の水溶液をエチレングリコール等のジオール類で希釈する場合、水に対して容量比で0.5～50倍量のジオール類で希釈することが好ましい。また、重合系に添加するカルボン酸アルミニウム塩の溶液の濃度としては、アルミニウム原子換算で0.01～1モル／リットルとすると、得られるポリエステル中に不溶性の異物の生成がとくに抑制されるため好ましい。

カルボン酸アルミニウム塩を水および／または有機溶剤に溶解する際、あるいは溶解した溶液に、ホウ酸等の安定剤やくえん酸、乳酸、蔞酸等の酸を添加することで溶解性や溶液の安定性が高まるため好ましい。

以下に、本発明で用いられる塩基性酢酸アルミニウムを水および／または有機溶剤に溶解した溶液の調製方法の具体例を示す。

<塩基性酢酸アルミニウムの水溶液の調製例>

塩基性酢酸アルミニウムに水を加え室温で数時間以上撹拌する。撹拌時間は、12時間以上であることが好ましい。その後、60℃以上で数時間以上撹拌を行う。この場合の温度は、60～80℃の範囲であることが好ましい。撹拌時間は、3時間以上であることが好ましい。水溶液の濃度は、5g/l～100g/lが好ましく、とくに10g/l～30g/lが好ましい。

<塩基性酢酸アルミニウムのエチレングリコール溶液の調製例>

上述の水溶液に対してエチレングリコールを加える。エチレングリコールの添加量は水溶液に対して容量比で1～5倍量が好ましい。より好ましくは2～3倍量である。該溶液を数時間常温で撹拌することで均一な水／エチレングリコール混合溶液を得る。その後、該溶液を加熱し、水を留去することでエチレングリコール溶液を得ることができる。温度は80℃以上が好ましく、120℃以下が好ましい。より好ましくは90～110℃で数時間撹拌して水を留去することが好ましい。

以下に、本発明で用いられる乳酸アルミニウムのエチレングリコール溶液の調製方法の具体例を示す。

乳酸アルミニウムの水溶液を調製する。調製は室温下でも加熱下でもよいが室温下が好ましい。水溶液の濃度は $20\text{ g/l} \sim 100\text{ g/l}$ が好ましく、 $50 \sim 80\text{ g/l}$ がとくに好ましい。該水溶液にエチレングリコールを加える。エチレングリコールの添加量は水溶液に対して容量比で $1 \sim 5$ 倍量が好ましい。より好ましくは $2 \sim 3$ 倍量である。該溶液を常温で攪拌し均一な水／エチレングリコール混合溶液を得た後、該溶液を加熱し、水を留去することでエチレングリコール溶液を得ることができる。温度は 80°C 以上が好ましく、 120°C 以下が好ましい。より好ましくは $90 \sim 110^\circ\text{C}$ で数時間攪拌して水を留去することが好ましい。

本発明のポリエステル重合触媒であるカルボン酸アルミニウム塩を水および／または有機溶剤に溶解した溶液に、リン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を添加すると、溶液の安定性が向上し、異物の形成が抑えられるため好ましい。カルボン酸アルミニウム塩を水および／または有機溶剤に溶解した溶液を調製する際に、リン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を共存させてもよい。リン化合物の添加量は、アルミニウム原子に対してリン原子がモル比で $0.1 \sim 10$ の範囲となるようにすることが好ましい。リン化合物の添加方法としては、予め調製したアルミニウム化合物の溶液にリン化合物を添加してもよいし、予め調製したリン化合物の溶液にアルミニウム化合物を溶解してもよい。あるいは、両者の溶液を混合して調製してもよいし、両者を同時に溶剤に溶解してもよい。溶剤としては、水やジオール類の使用が好ましく、PETを製造する場合は、水および／またはエチレングリコールを用いることが好ましい。

本発明の方法に従ってポリエステルの製造する際の、アルミニウム化合物の使用量としては、得られるポリエステルのジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対してアルミニウム原子として $0.001 \sim 0.05$ モル%が好ましく、更に好ましくは $0.005 \sim 0.02$ モル%である。使用量が 0.001 モル%未満であると触媒活性が十分に発揮されない場合があり、使用量が 0.05 モル%より多いと、熱安定性や熱酸化安定性の低

下、アルミニウムに起因する異物の発生や着色の増加が問題になる場合が発生する。この様にアルミニウム成分の添加量が少なくても本発明の重合触媒は十分な触媒活性を示す点に大きな特徴を有する。その結果熱安定性や熱酸化安定性が優れ、アルミニウムに起因する異物や着色が低減される。

本発明の方法に従って、ポリエステルを製造する際に、リン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を用いるとポリエステルの熱安定性等の物性が改善する効果が見られるため好ましい。

本発明の方法に従ってポリエステルを製造する際のリン化合物の使用量としては、得られるポリエステルのポリカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して0.0001~0.1モル%が好ましく、0.005~0.05モル%であることがさらに好ましい。本発明のポリエステル重合触媒であるカルボン酸アルミニウム塩の溶液にリン化合物を添加したものを触媒として用いる場合は、リン化合物の添加量が上記の範囲となるように触媒の添加量を調節することが好ましい。リン化合物を触媒溶液とは別に添加する場合は、重合系に添加されるリン化合物の合計量が上記の範囲となるようにすることが好ましい。

本発明のリン化合物を併用することにより、ポリエステル重合触媒中のアルミニウムとしての添加量が少量でも十分な触媒効果を発揮する触媒が得られる。リン化合物の添加量が0.0001モル%未満の場合には添加効果が発揮されない場合があり、また0.1モル%を超えて添加すると逆にポリエステル重合触媒としての触媒活性が低下する場合があり、その低下の傾向は、アルミニウムの使用量等により変化する。

本発明の方法に従ってポリエステルを製造する場合には、アルカリ金属、アルカリ土類金属、もしくはこれらの化合物を添加しないことが好ましい。

また一方で、本発明においてアルミニウムもしくはその化合物に加えて少量のアルカリ金属、アルカリ土類金属並びにその化合物から選択される少なくとも1種を第2金属含有成分として添加することが好ましい態様である。また、本発明のポリエステル重合触媒として、上記第2金属含有成分を共存することは好ましい態様である。また、本発明のポリエステル重合触媒の溶液にアルカリ金属、アルカリ土類金属並びにその化合物から選択される少なくとも1種を予め含有させ

たものを重合時に添加してもよいし、触媒溶液とは別にアルカリ金属、アルカリ土類金属並びにその化合物から選択される少なくとも1種を添加してもよい。かかる第2金属含有成分を添加することは、ジエチレングリコールの生成を抑制する効果に加えて触媒活性を高め、従って反応速度をより高めた触媒成分が得られ、生産性向上に有効である。

アルミニウム化合物にアルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物を添加して十分な触媒活性を有する触媒とする技術は公知である。かかる公知の触媒を使用すると熱安定性に優れたポリエステルが得られるが、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物を併用した公知の触媒は、実用的な触媒活性を得ようとするときそれらの添加量が多く必要であり、アルカリ金属化合物を使用したときはそれに起因する異物量が多くなり、繊維に使用したときには製糸性や糸物性が、またフィルムに使用したときはフィルム物性、透明性、熱安定性、熱酸化安定性、耐加水分解性などが悪化する。さらには繊維やフィルム等の熔融成形品の色調が悪化する。またアルカリ土類金属化合物を併用した場合には、実用的な活性を得ようとするとき得られたポリエステルの熱安定性、熱酸化安定性が低下し、加熱による着色が大きく、異物の発生量も多くなる。

アルカリ金属、アルカリ土類金属並びにその化合物を添加する場合、その使用量M（モル%）は、ポリエステルを構成する全ポリカルボン酸ユニットのモル数に対して、 1×10^{-6} 以上0.1モル%未満であることが好ましく、より好ましくは 5×10^{-6} ～0.05モル%であり、さらに好ましくは 1×10^{-5} ～0.03モル%であり、特に好ましくは、 1×10^{-5} ～0.01モル%である。アルカリ金属、アルカリ土類金属の添加量が少量であるため、熱安定性低下、異物の発生、着色等の問題を発生させることなく、反応速度を高めることが可能である。また、耐加水分解性の低下等の問題を発生させることなく、反応速度を高めることが可能である。アルカリ金属、アルカリ土類金属並びにその化合物の使用量Mが0.1モル%以上になると熱安定性の低下、異物発生や着色の増加、耐加水分解性の低下等が製品加工上問題となる場合が発生する。Mが 1×10^{-6} モル%未満では、添加してもその効果が明確ではない。

本発明の方法に従ってポリエステルの製造する際には、さらに、コバルト化合

物をコバルト原子としてポリエステルに対して10ppm未満の量で添加する事が好ましい態様である。より好ましくは5ppm未満であり、さらに好ましくは3ppm以下である。また、本発明のポリエステル重合触媒の溶液に予めコバルト化合物を含有させたものを重合時に添加してもよいし、触媒溶液とは別にコバルト化合物を添加してもよい。

また、一方で本発明の方法に従ってポリエステルを製造する際には、コバルト化合物を使用しないことが好ましい。

本発明の方法に従ってポリエステルを製造する際は、アンチモン化合物、チタン化合物、ゲルマニウム化合物、スズ化合物等の他の重合触媒を、これらの成分の添加が前述の様なポリエステルの特性、加工性、色調等製品に問題が生じない添加量の範囲内において共存させて用いることは、重合時間の短縮による生産性を向上させる際に有利であり、好ましい。

ただし、アンチモン化合物としては重合して得られるポリエステルに対してアンチモン原子として50ppm以下の量で添加可能である。より好ましくは30ppm以下の量で添加することである。アンチモンの添加量を50ppmより多くすると、金属アンチモンの析出が起こり、ポリエステルに黒ずみや異物が発生するため好ましくない。

チタン化合物としては重合して得られるポリマーに対して10ppm以下の範囲で添加する事が可能である。より好ましくは5ppm以下、さらに好ましくは2ppm以下の量で添加することである。チタンの添加量を10ppmより多くすると得られるレジンの熱安定性が著しく低下する。

ゲルマニウム化合物としては重合して得られるポリエステル中にゲルマニウム原子として20ppm以下の量で添加することが可能である。より好ましくは10ppm以下の量で添加することである。ゲルマニウムの添加量を20ppmより多くするとコスト的に不利となるため好ましくない。

本発明の方法に従ってポリエステルの重合する際には、アンチモン化合物、チタン化合物、ゲルマニウム化合物、スズ化合物を1種又は2種以上使用できる。

本発明のアルカリ金属およびそれらの化合物ならびにアルカリ土類金属およびそれらの化合物としては特に限定はされないが、例えば、これら金属のギ酸、酢

酸、プロピオン酸、酪酸、蔞酸などの飽和脂肪族カルボン酸塩、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和脂肪族カルボン酸塩、安息香酸などの芳香族カルボン酸塩、トリクロロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸塩、乳酸、クエン酸、サリチル酸などのヒドロキシカルボン酸塩、炭酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、炭酸水素、リン酸水素、硫化水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸などの無機酸塩、1-プロパンスルホン酸、1-ペンタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの有機スルホン酸塩、ラウリル硫酸などの有機硫酸塩、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、*i*s*o*-プロポキシ、*n*-ブトキシ、*tert*-ブトキシなどのアルコキサイド、アセチルアセトネートなどのキレート化合物、水素化物、酸化物、水酸化物などが挙げられる。

これらの化合物のうち、水酸化物等のアルカリ性の強いものを用いる場合、これらはエチレングリコール等のジオールもしくはアルコール等の有機溶媒に溶解しにくい傾向があるため、水溶液で重合系に添加しなければならず重合工程上問題となる場合がある。さらに、水酸化物等のアルカリ性の強いものを用いた場合、重合時にポリエステルが加水分解等の副反応を受け易くなるとともに、重合したポリエステルは着色し易くなる傾向があり、耐加水分解性も低下する傾向がある。従って、本発明のアルカリ金属またはそれらの化合物あるいはアルカリ土類金属またはそれらの化合物として好適なものは、これらの金属の飽和脂肪族カルボン酸塩、不飽和脂肪族カルボン酸塩、芳香族カルボン塩、ハロゲン含有カルボン酸塩、ヒドロキシカルボン酸塩、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、リン酸水素、硫化水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸から選ばれる無機酸塩、有機スルホン酸塩、有機硫酸塩、キレート化合物、および酸化物である。これらの中でもさらに、取り扱い易さや入手のし易さ等の観点から、飽和脂肪族カルボン酸塩、特に酢酸塩の使用が好ましい。

本発明のアルミニウムまたはその化合物としては特に限定はされないが、金属アルミニウムの他に、例えば、ギ酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、プロピオン酸アルミニウム、蔞酸アルミニウム、アクリル酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、安息香酸アルミニウム、トリクロロ酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、酒石酸アルミニ

ウム、クエン酸アルミニウム、サリチル酸アルミニウムなどのカルボン酸塩、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、炭酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、ホスホン酸アルミニウムなどの無機酸塩、アルミニウムメトキサイド、アルミニウムエトキサイド、アルミニウム*n*-プロポキサイド、アルミニウム*iso*-プロポキサイド、アルミニウム*n*-ブトキサイド、アルミニウム*t*-ブトキサイドなどアルミニウムアルコキサイド、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムアセチルアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテート*iso*-プロポキサイドなどのアルミニウムキレート化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物あるいはこれらの部分加水分解物、アルミニウムのアルコキサイドやアルミニウムキレート化合物とヒドロキシカルボン酸からなる反応生成物、酸化アルミニウム、超微粒子酸化アルミニウム、アルミニウムシリケート、アルミニウムとチタンやケイ素やジルコニウムやアルカリ金属やアルカリ土類金属などとの複合酸化物などが挙げられる。これらのうちカルボン酸塩、無機酸塩およびキレート化合物が好ましく、これらの中でもさらに塩基性酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウムおよびアルミニウムアセチルアセトネートがとくに好ましい。塩基性酢酸アルミニウムはホウ酸等の添加剤で安定化されたものを用いてもよい。

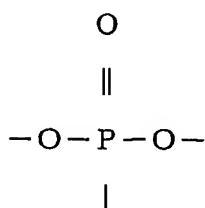
本発明のリン化合物としては、特に限定はされないが、リン酸ならびにトリメチルリン酸、トリエチルリン酸、フェニルリン酸、トリフェニルリン酸等のリン酸エステル、亜リン酸ならびにトリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス (2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル) ホスファイト、テトラキス (2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル) 4,4'-ビフェニレンジホスファイト等の亜リン酸エステルなどが挙げられる。

本発明のより好ましいリン化合物は、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種のリン化合物である。これらのリン化合物を含有することで本発明の課題であるポリエス

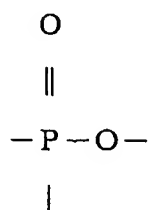
テルの物性改善効果が高まることに加えて、ポリエステル重合時に、これらのリン化合物を本発明のアルミニウム化合物と共存して用いることで触媒活性の向上効果が見られる。これらの中でも、ホスホン酸系化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。本発明のポリエステルの製造時にこのようなリン化合物を用いることで、アルカリ金属化合物やアルカリ土類金属化合物の添加量が少量であっても十分な触媒効果を発揮する触媒が得られる。

本発明で言うホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物とは、それぞれ下記式（化1）～（化6）で表される構造を有する化合物のことを言う。

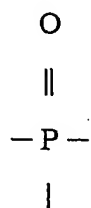
[化1]



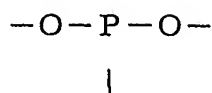
[化2]



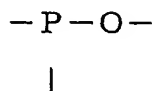
[化3]



[化4]



[化5]



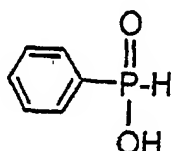
[化6]



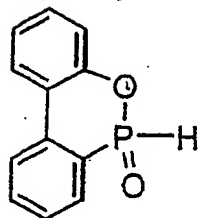
本発明のホスホン酸系化合物としては、例えば、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジエチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、ベンジルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチルなどが挙げられる。本発明のホスフィン酸系化合物としては、例えば、ジフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸メチル、ジフェニルホスフィン酸フェニル、フェニルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸メチル、フェニルホスフィン酸フェニルなどが挙げられる。本発明のホスフィンオキサイド系化合物としては、例えば、ジフェニルホスフィンオキサイド、メチルジフェニルホスフィンオキサイド、トリフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。

ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物の中では、本発明のリン化合物としては、下記式(化7)～(化12)で表される化合物が好ましい。

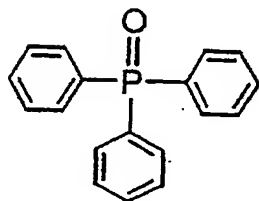
[化7]



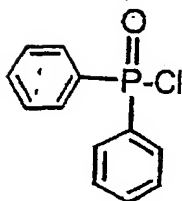
[化8]



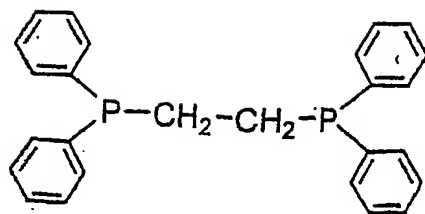
[化9]



[化10]



[化11]



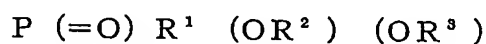
[化12]



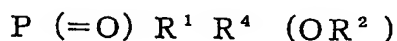
上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

また、本発明のリン化合物としては、下記一般式(化13)～(化15)で表される化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が特に大きく好ましい。

[化13]



[化14]



[化15]



(式(化13)～(化15)中、 R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。ただし、炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

本発明のリン化合物としては、上記式(化13)～(化15)中、 R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^6 が芳香環構造を有する基である化合物がとくに好ましい。

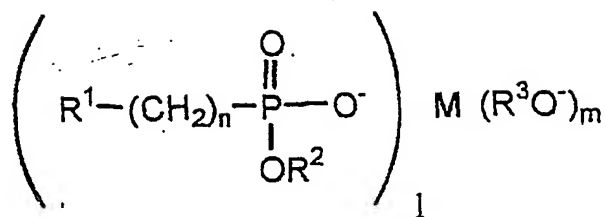
本発明のリン化合物としては、例えば、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジエチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、ベンジルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチル、ジフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸メチル、ジフェニルホスフィン酸フェニル、フェニルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸メチル、フェニルホスフィン酸フェニル、ジフェニルホスフィンオキシライド、メチルジフェニルホスフィンオキシライド、トリフェニルホスフィンオキシライドなどが挙げられる。これらのうちで、フェニルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチルがとくに好ましい。

上述したリン化合物の中でも、本発明では、リン化合物としてリンの金属塩化合物が特に好ましい。リンの金属塩化合物は、リン化合物の金属塩であれば特に限定はされないが、ホスホン酸系化合物の金属塩を用いると本発明の課題であるポリエステル物の物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。リン化合物の金属塩としては、モノ金属塩、ジ金属塩、トリ金属塩などが含まれる。

また、上記したリン化合物の中でも、金属塩の金属部分が、Li、Na、K、Be、Mg、Sr、Ba、Mn、Ni、Cu、Znから選択されたものを用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらのうち、Li、Na、Mgがとくに好ましい。

本発明のリンの金属塩化合物としては、下記一般式（化16）で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

[化16]

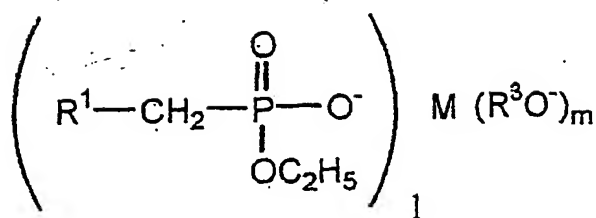


(式(化16)中、 R^1 は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^2 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 1 は1以上の整数、 m は0 または1以上の整数を表し、 $1+m$ は4以下である。 M は $(1+m)$ 価の金属カチオンを表す。 n は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

上記の R^1 としては、例えばフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンスリル、4-ピフェニル、2-ピフェニルなどが挙げられる。上記の R^2 としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 tert -ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ で表される基などが挙げられる。 $\text{R}^3 \text{O}^-$ としては例えば、水酸化物イオン、アルコールイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。

上記一般式(化16)で表される化合物の中でも、下記一般式(化17)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。

[化17]



(式(化17)中、 R^1 は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。1 は1以上の整数、 m は0 または1以上の整数を表し、 $1+m$ は4以下である。 M は $(1+m)$ 価の金属カチオンを表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

上記の R^1 としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンスリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。 $\text{R}^3 \text{O}^-$ としては例えば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。

上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

上記式(化17)の中でも、 M が、 Li 、 Na 、 K 、 Be 、 Mg 、 Sr 、 Ba 、 Mn 、 Ni 、 Cu 、 Zn から選択されたものを用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらのうち、 Li 、 Na 、 Mg がとくに好ましい。

本発明のリンの金属塩化合物としては、リチウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、ナトリウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、カリウム[(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、リチウム[ベンジルホスホン酸エチル]、ナトリ

ウム [ベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス [ベンジルホスホン酸エチル]、ベリリウムビス [ベンジルホスホン酸エチル]、ストロンチウムビス [ベンジルホスホン酸エチル]、マンガンビス [ベンジルホスホン酸エチル]、ベンジルホスホン酸ナトリウム、マグネシウムビス [ベンジルホスホン酸]、ナトリウム [(9-アンスリル) メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス [(9-アンスリル) メチルホスホン酸エチル]、ナトリウム [4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス [4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム [4-クロロベンジルホスホン酸フェニル]、マグネシウムビス [4-クロロベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム [4-アミノベンジルホスホン酸メチル]、マグネシウムビス [4-アミノベンジルホスホン酸メチル]、フェニルホスホン酸ナトリウム、マグネシウムビス [フェニルホスホン酸エチル]、亜鉛ビス [フェニルホスホン酸エチル] などが挙げられる。これらの中で、リチウム [(1-ナフチル) メチルホスホン酸エチル]、ナトリウム [(1-ナフチル) メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス [(1-ナフチル) メチルホスホン酸エチル]、リチウム [ベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム [ベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス [ベンジルホスホン酸エチル]、ベンジルホスホン酸ナトリウム、マグネシウムビス [ベンジルホスホン酸] がとくに好ましい。

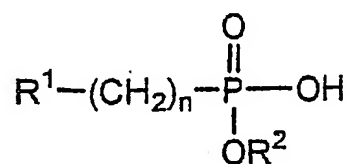
上述したリン化合物の中でも、本発明では、リン化合物としてP-OH結合を少なくとも一つ有するリン化合物がとくに好ましい。これらのリン化合物を含有することで本発明の課題であるポリエステルの物性改善効果がとくに高まることに加えて、ポリエステルの重合時に、これらのリン化合物を本発明のアルミニウム化合物と共存して用いることで触媒活性の向上効果が大きく見られる。

P-OH結合を少なくとも一つ有するリン化合物とは、分子内にP-OHを少なくとも一つ有するリン化合物であれば特に限定はされない。これらのリン化合物の中でも、P-OH結合を少なくとも一つ有するホスホン酸系化合物を用いるとポリエステルの物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

本発明のP-OH結合を少なくとも一つ有するリン化合物としては、下記一般式(化18)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

[化18]



(式(化18)中、R¹は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシ基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。R²は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。nは1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでもよい。)

上記のR¹としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンズリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。上記のR²としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、-CH₂CH₂OHで表される基などが挙げられる。

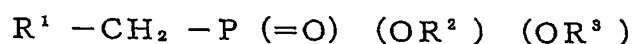
上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

本発明のP-OH結合を少なくとも一つ有するリン化合物としては、(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル、(1-ナフチル)メチルホスホン酸、(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチル、ベンジルホスホン酸エチル、ベンジルホスホン酸、(9-アンズリル)メチルホスホン酸エチル、4-ヒドロキシベンジル

ホスホン酸エチル、2-メチルベンジルホスホン酸エチル、4-クロロベンジルホスホン酸フェニル、4-アミノベンジルホスホン酸メチル、4-メトキシベンジルホスホン酸エチルなどが挙げられる。これらの中で、(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル、ベンジルホスホン酸エチルがとくに好ましい。

本発明の好ましいリン化合物としては、化学式(化19)であらわされるリン化合物が挙げられる。

[化19]

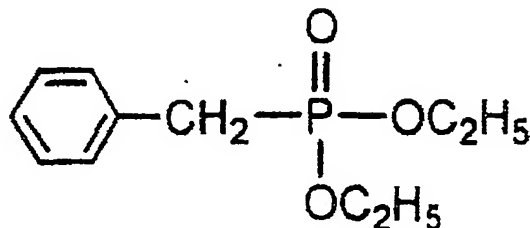


(式(化19)中、 R^1 は炭素数1～49の炭化水素基、または水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～49の炭化水素基を表し、 R^2 , R^3 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでもよい。)

また、更に好ましくは、化学式(化19)中の R^1 , R^2 , R^3 の少なくとも一つが芳香環構造を含む化合物である。

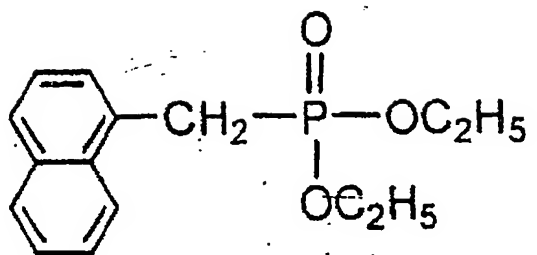
これらのリン化合物の具体例を以下に示す。

[化20]



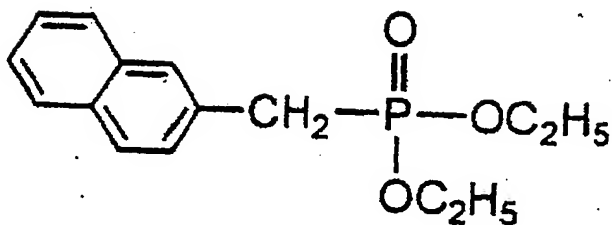
BPADE

[化 2 1]



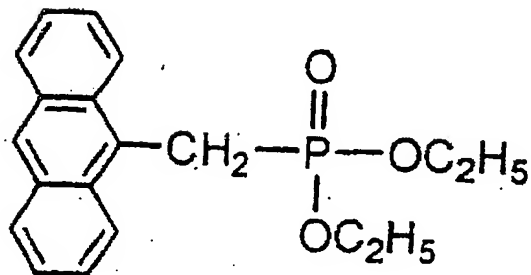
NMPA

[化 2 2]



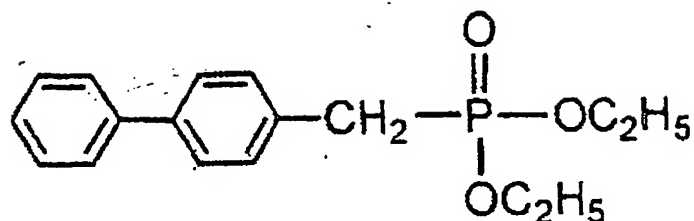
2-NMPA

[化 2 3]



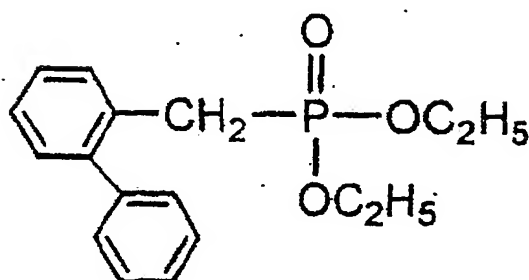
AMPA

[化 2 4]



4PBPADE

[化 2 5]



2PBPADE

また、本発明のリン化合物は、分子量が大きいものの方が重合時に留去されにくいため効果が大きく好ましい。

本発明のリン化合物としてはフェノール部を同一分子内に有するリン化合物を用いることが好ましい。また、本発明のリン化合物とフェノール系化合物は互いに結合した化合物、すなわちフェノール部を同一分子内に有するリン化合物であることが好ましい。フェノール部を同一分子内に有するリン化合物を含有することで本発明の課題であるポリエステルの物性改善効果が高まることに加えて、ポリエステルの重合時にフェノール部を同一分子内に有するリン化合物を用いることで触媒活性を高める効果がより大きく、従ってポリエステルの生産性に優れる。フェノール部を同一分子内に有するリン化合物を用いる場合、その含有量は、ポリエステル中におけるアルミニウム原子とリン原子の含有量が本発明の特許請

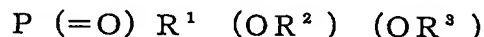
求の範囲内になるようにすることが必要である。

フェノール部を同一分子内に有するリン化合物としては、フェノール構造を有するリン化合物であれば特に限定はされないが、フェノール部を同一分子内に有する、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれる一種または二種以上の化合物を用いるとポリエステルの物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらの中でも、一種または二種以上のフェノール部を同一分子内に有するホスホン酸系化合物を用いるとポリエステルの物性改善効果や触媒活性の向上効果がとくに大きく好ましい。

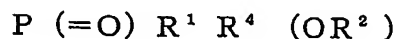
フェノール部を同一分子内に有するリン化合物はヒンダードフェノールの構造を有するものが好ましい。

本発明のフェノール部を同一分子内に有するリン化合物としては、下記一般式(化26)～(化28)で表される化合物が好ましい。

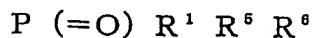
[化26]



[化27]



[化28]

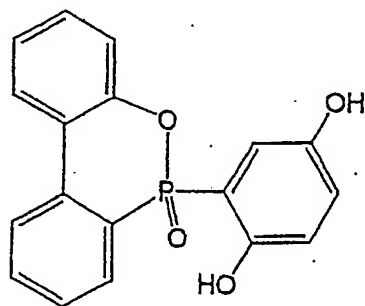


(式(化26)～(化28)中、 R^1 はフェノール部を含む炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基などの置換基およびフェノール部を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^4 、 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハ

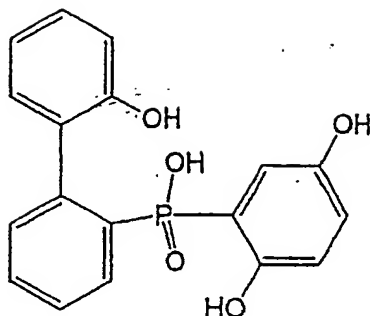
ロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基などの置換基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基などの置換基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。ただし、炭化水素基は分岐構造やシクロヘキシル等の脂環構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。 R^2 と R^4 の末端どうしは結合していてもよい。)

本発明のフェノール部を同一分子内に有するリン化合物としては、例えば、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジメチル、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジエチル、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジフェニル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸メチル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸フェニル、p-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸、p-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸メチル、p-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸フェニル、p-ヒドロキシフェニルホスフィン酸、p-ヒドロキシフェニルホスフィン酸メチル、p-ヒドロキシフェニルホスフィン酸フェニル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィンオキサイド、トリス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィンオキサイド、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メチルホスフィンオキサイド、および下記式(化29)～(化32)で表される化合物などが挙げられる。これらのうちで、下記式(化31)で表される化合物およびp-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジメチルがとくに好ましい。

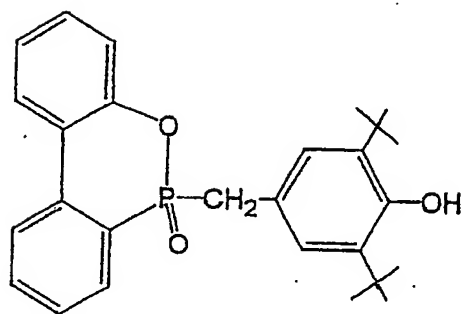
[化29]



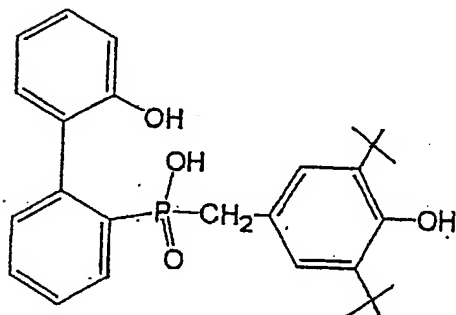
[化 3 0]



[化 3 1]



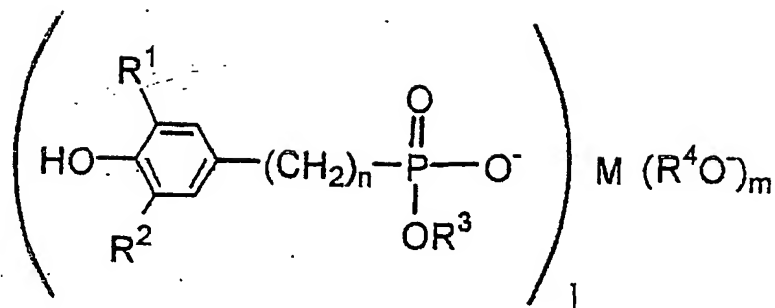
[化 3 2]



上記の式 (化 3 1) にて示される化合物としては、SANKO-220 (三光株式会社製) があり、使用可能である。

本発明のフェノール部を同一分子内に有するリン化合物の中でも、下記一般式 (化 3 3) で表される特定のリンの金属塩化合物から選択される少なくとも一種がとくに好ましい。

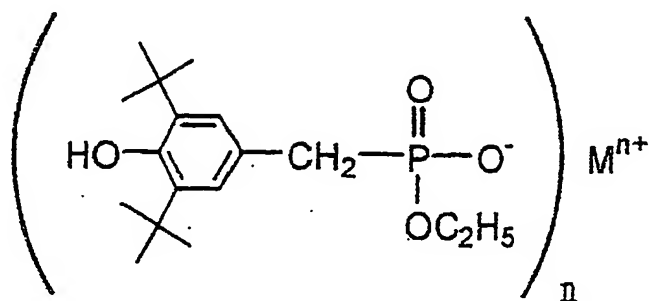
[化33]



((式 (化33) 中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の炭化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^4 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^4O^- としては例えば、水酸化物イオン、アルコールイオン、アセテートイオンやアセチルアセトニイオンなどが挙げられる。 1 は1以上の整数、 m は0 または1以上の整数を表し、 $1+m$ は4以下である。 M は $(1+m)$ 価の金属カチオンを表す。 n は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

これらの中でも、下記一般式 (化34) で表される化合物から選択される少なくとも一種が好ましい。

[化34]



(式 (化34) 中、 M^{n+} は n 価の金属カチオンを表す。 n は1, 2, 3 または4

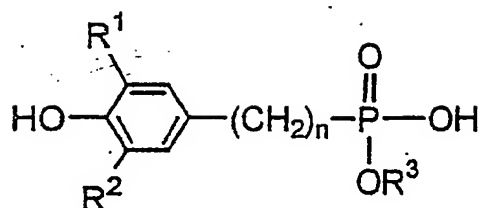
を表す。)

上記式 (化33) または (化34) の中でも、Mが、Li、Na、K、Be、Mg、Sr、Ba、Mn、Ni、Cu、Znから選択されたものを用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらのうち、Li、Na、Mgがとくに好ましい。

本発明の特定のリンの金属塩化合物としては、リチウム [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸]、カリウム [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸]、ベリリウムビス [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチル]、ストロンチウムビス [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、バリウムビス [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸フェニル]、マンガンビス [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ニッケルビス [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、銅ビス [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、亜鉛ビス [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]などが挙げられる。これらの中で、リチウム [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]がとくに好ましい。

本発明のフェノール部を同一分子内に有するリン化合物の中でも、下記一般式 (化35) で表されるP-OH結合を少なくとも一つ有する特定のリン化合物から選択される少なくとも一種がとくに好ましい。

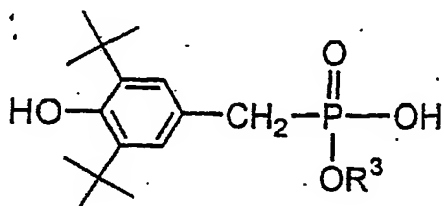
[化35]



(式(化35)中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の炭化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 n は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

これらの中でも、下記一般式(化36)で表される化合物から選択される少なくとも一種が好ましい。

[化36]



(式(化36)中、 R^3 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

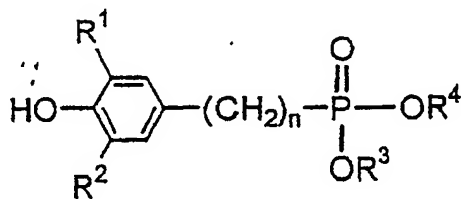
上記の R^3 としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、長鎖の脂肪

族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-\text{CH}_2$
 CH_2 OHで表される基などが挙げられる。

本発明のP-OH結合を少なくとも一つ有する特定のリン化合物としては、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸イソプロピル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸フェニル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸オクタデシル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸などが挙げられる。これらの中で、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチルがとくに好ましい。

本発明のフェノール部を同一分子内に有するリン化合物の中でも、下記一般式(化37)で表される特定のリン化合物から選ばれる少なくとも一種のリン化合物が好ましい。

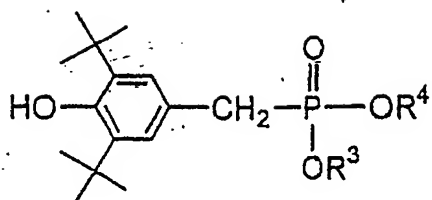
[化37]



(上記式(化37)中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1~30の炭化水素基を表す。 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に水素、炭素数1~50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1~50の炭化水素基を表す。 n は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

上記一般式(化37)の中でも、下記一般式(化38)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いるとポリエステル物の物性改善効果や触媒活性の向上効果が高く好ましい。

[化 3 8]



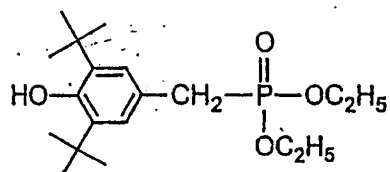
(上記式(化38)中、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

上記の R^3 、 R^4 としては例えば、水素、メチル基、ブチル基等の短鎖の脂肪族基、オクタデシル等の長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基等の芳香族基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ で表される基などが挙げられる。

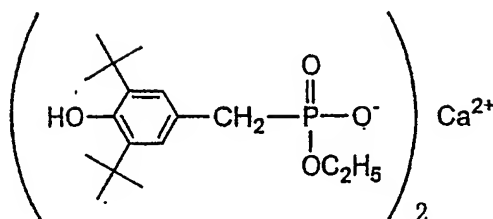
本発明の特定のリン化合物としては、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジイソプロピル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジ-n-ブチル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジオクタデシル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジフェニルなどが挙げられる。これらの中で、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジオクタデシル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジフェニルがとくに好ましい。

本発明のフェノール部を同一分子内に有するリン化合物の中でも、本発明でとくに望ましい化合物は、化学式(化39)、(化40)で表される化合物から選ばれる少なくとも一種のリン化合物である。

[化39]



[化40]



上記の化学式（化39）にて示される化合物としては、Irganox 122（チバ・スペシャルティーケミカルズ社製）が市販されており、また化学式（化40）にて示される化合物としてはIrganox 1425（チバ・スペシャルティーケミカルズ社製）が市販されており、使用可能である。

本発明のリン化合物としては、リン化合物のアルミニウム塩から選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。また、本発明のポリエステルに含有されるアルミニウム化合物とリン化合物はリン化合物のアルミニウム塩から選択される少なくとも一種からなるものであることが好ましい。リン化合物のアルミニウム塩を含有することで本発明の課題であるポリエステルの物性改善効果が高まることに加えて、ポリエステルの重合時にリン化合物のアルミニウム塩を用いることで触媒活性が高く、従ってポリエステルの生産性に優れる。リン化合物のアルミニウム塩に他のアルミニウム化合物やリン化合物やフェノール系化合物を共存することも可能である。リン化合物のアルミニウム塩を用いる場合、その含有量は、ポリエステル中におけるアルミニウム原子とリン原子の含有量が本発明の特

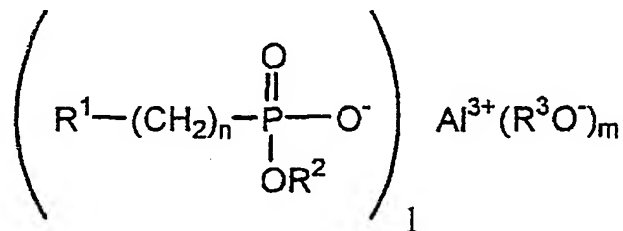
許請求の範囲内になるようにすることが必要である。

リン化合物のアルミニウム塩とは、アルミニウム部を有するリン化合物であれば特に限定はされないが、ホスホン酸系化合物のアルミニウム塩を用いるとポリエステル物の物性改善効果や触媒活性が高いため好ましい。リン化合物のアルミニウム塩としては、モノアルミニウム塩、ジアルミニウム塩、トリアルミニウム塩などが含まれる。

上記したリン化合物のアルミニウム塩の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いるとポリエステルの物性改善効果や触媒活性が高いため好ましい。

本発明のリン化合物のアルミニウム塩としては、下記一般式(化41)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いるとポリエステルの物性改善効果や触媒活性が高いため好ましい。

[化41]



((式(化41)中、 R^1 は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^2 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 1 は1以上の整数、 m は0または1以上の整数を表し、 $1+m$ は3である。 n は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

上記の R^1 としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンスリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。上記の R^2 としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -

ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ で表される基などが挙げられる。上記の R^3O^- としては例えば、水酸化物イオン、アルコールイオン、エチレングリコールイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。

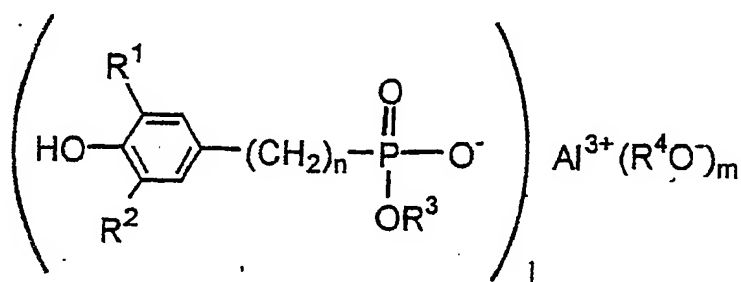
本発明のリン化合物のアルミニウム塩としては、(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、(1-ナフチル)メチルホスホン酸のアルミニウム塩、(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、ベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、ベンジルホスホン酸のアルミニウム塩、(9-アンスリル)メチルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、2-メチルベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、4-クロロベンジルホスホン酸フェニルのアルミニウム塩、4-アミノベンジルホスホン酸メチルのアルミニウム塩、4-メトキシベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、フェニルホスホン酸エチルのアルミニウム塩などが挙げられる。これらの中で、(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、ベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩がとくに好ましい。

本発明のリン化合物のアルミニウム塩としては、フェノール構造を有するリン化合物のアルミニウム塩から選択される少なくとも一種からなるものであることが好ましい。また、本発明のポリエステルに含有されるアルミニウム化合物とリン化合物とフェノール系化合物はフェノール構造を有するリン化合物のアルミニウム塩から選択される少なくとも一種からなるものであることが好ましい。フェノール構造を有するリン化合物のアルミニウム塩を含有することで本発明の課題であるポリエステルの物性改善効果が高まることに加えて、ポリエステルの重合時にフェノール構造を有するリン化合物のアルミニウム塩を用いることで触媒活性が高く、従ってポリエステルの生産性に優れる。フェノール構造はヒンダードフェノールの構造であることが好ましい。フェノール構造を有するリン化合物のアルミニウム塩に他のアルミニウム化合物やリン化合物やフェノール系化合物を共存することも可能である。フェノール構造を有するリン化合物のアルミニウム

塩を用いる場合、その含有量は、ポリエステル中におけるアルミニウム原子とリン原子の含有量が本発明の特許請求の範囲内になるようにすることが必要である。

本発明のフェノール構造を有するリン化合物のアルミニウム塩の中でも、下記一般式（化４２）で表される特定のリン化合物のアルミニウム塩から選択される少なくとも一種がとくに好ましい。

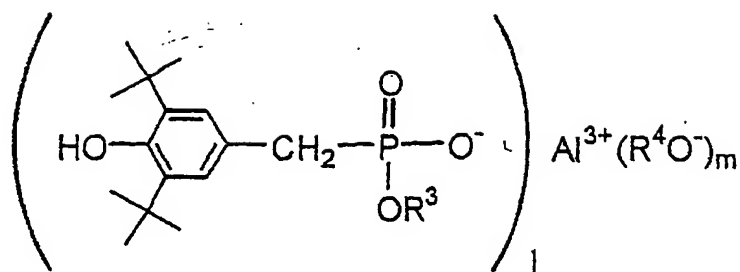
[化４２]



（（式（化４２）中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数１～３０の炭化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数１～５０の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数１～５０の炭化水素基を表す。 R^4 は、水素、炭素数１～５０の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基またはカルボニルを含む炭素数１～５０の炭化水素基を表す。１は１以上の整数、 m は０または１以上の整数を表し、 $1+m$ は３である。 n は１以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。）

これらの中でも、下記一般式（化４３）で表される化合物から選択される少なくとも一種が好ましい。

[化 4 3]



(式(化43)中、 R^3 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^4 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。1は1以上の整数、 m は0または1以上の整数を表し、 $1+m$ は3である。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

上記の R^3 としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-\text{CH}_2$ 、 CH_2 、 OH で表される基などが挙げられる。上記の $\text{R}^4 \text{O}^-$ としては例えば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、エチレングリコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。

本発明の特定のリン化合物のアルミニウム塩としては、3,5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、3,5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチルのアルミニウム塩、3,5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸イソプロピルのアルミニウム塩、3,5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸フェニルのアルミニウム塩、3,5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸のアルミニウム塩などが挙げられる。これらの中で、3,5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、3,5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチルのアルミニウム塩がとく

に好ましい。

上記したリン化合物の中で、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアルミニウムの塩を用いる場合、それらの添加量としては、最終的に得られるポリエステル中における金属原子やリン原子の含有量が本発明の特許請求の範囲内になるようにすることが必要である。該方法により、ポリエステルに不溶性の異物の発生が効果的に抑制され、紡糸時の糸切れや成形時のフィルター詰まり等の問題が改善される。

本発明において重合触媒として添加可能なアンチモン化合物としては、好適な化合物として三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酢酸アンチモン、アンチモングリコキサイドなどが挙げられ、特に三酸化アンチモンの使用が好ましい。また、ゲルマニウム化合物としては、二酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウムなどが挙げられ、特に二酸化ゲルマニウムが好ましい。二酸化ゲルマニウムとしては結晶性のものと非晶性のものの両方が使用できる。

また、チタン化合物、スズ化合物などの他の重合触媒としては、チタン化合物としては、テトラ-*n*-プロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-*n*-ブチルチタネート、テトライソブチルチタネート、テトラ-*tert*-ブチルチタネート、テトラシクロヘキシルチタネート、テトラフェニルチタネート、テトラベンジルチタネート、蓚酸チタン酸リチウム、蓚酸チタン酸カリウム、蓚酸チタン酸アンモニウム、酸化チタン、チタンとケイ素やジルコニウムやアルカリ金属やアルカリ土類金属などとの複合酸化物、チタンのオルトエステルまたは縮合オルトエステル、チタンのオルトエステルまたは縮合オルトエステルとヒドロキシカルボン酸からなる反応生成物、チタンのオルトエステルまたは縮合オルトエステルとヒドロキシカルボン酸とリン化合物からなる反応生成物、チタンのオルトエステルまたは縮合オルトエステルと少なくとも2個のヒドロキシ基を有する多価アルコール、2-ヒドロキシカルボン酸および塩基からなる反応生成物などが挙げられ、このうちチタンとケイ素の複合酸化物、チタンとマグネシウムの複合酸化物、チタンのオルトエステルまたは縮合オルトエステルとヒドロキシカルボン酸とリン化合物からなる反応生成物が好ましい。またスズ化合物としては、ジブチルスズオキサイド、メチルフェニルスズオキサイド、テト

ラエチルスズ、ヘキサエチルジスズオキサイド、トリエチルスズハイドロオキサイド、モノブチルヒドロキシスズオキサイド、トリイソブチルスズアセテート、ジフェニルスズジラウレート、モノブチルスズトリクロライド、ジブチルスズサルファイド、ジブチルヒドロキシスズオキサイド、メチルスタンノン酸、エチルスタンノン酸などが挙げられ、特にモノブチルヒドロキシスズオキサイドの使用が好ましい。

本発明において添加可能なコバルト化合物としては特に限定はないが、具体的には例えば、酢酸コバルト、硝酸コバルト、塩化コバルト、コバルトアセチルアセトネート、ナフテン酸コバルトおよびそれらの水和物等が挙げられる。その中でも特に酢酸コバルト四水塩が好ましい。

本発明の方法に従ってポリエステルを製造する際にフェノール系化合物を添加すると、ポリエステルの熱安定性が効果的に向上するため好ましい。また、フェノール系化合物を添加することで、触媒活性の向上効果も見られる。

本発明のフェノール系化合物としては、フェノール構造を有する化合物であれば特に限定はされないが、例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2,6-ジシクロヘキシル-4-メチルフェノール、2,6-ジイソプロピル-4-エチルフェノール、2,6-ジ-tert-アミル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-tert-オクチル-4-n-プロピルフェノール、2,6-ジシクロヘキシル-4-n-オクチルフェノール、2-イソプロピル-4-メチル-6-tert-ブチルフェノール、2-tert-ブチル-2-エチル-6-tert-オクチルフェノール、2-イソブチル-4-エチル-6-tert-ヘキシルフェノール、2-シクロヘキシル-4-n-ブチル-6-イソプロピルフェノール、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,2-チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4,4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド)、1,3,5-トリス(2,6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-tert-ブチルベンジル)イソシア

ヌレート、1,3,5-トリス (3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、1,3,5-トリス [(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシエチル] イソシアヌレート、トリス (4-tert-ブチル-2,6-ジメチル-3-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、2,4-ビス (n-オクチルチオ) -6- (4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ) -1,3,5-トリアジン、テトラキス [メチレン (3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ) ヒドロキシナメート] メタン、ビス [(3,3-ビス (3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プチリックアシッド) グリコールエステル、N,N'-ビス [3- (3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニル] ヒドラジン、2,2'-オギザミドビス [エチル-3- (3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、ビス [2-tert-ブチル-4-メチル-6- (3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル) フェニル] テレフタレート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス (3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、3,9-ビス [1,1-ジメチル2- $\{\beta$ - (3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ} エチル] -2,4,8,10-テトラオキサスピロ [5,5] ウンデカン、2,2-ビス [4- (2- (3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシシンナモイルオキシ)) エトキシフェニル] プロパン、 β - (3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸アルキルエステル、テトラキス-[メチル-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、1,1,3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル) ブタン、チオジエチレン-ビス [3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] エチレンビス (オキシエチレン) ビス [3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル) プロピオネート]、ヘキサメチレンビス [3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、トリエチレングリコール-ビス [-3-(3'-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)] プロピオネート、1,1,3-トリス [2-メチル-4-[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ]-5-tert-ブチルフェニル] ブタンなどを挙げることができる。これらは、同時に二種以上を併用することもできる。これらのうち、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス (3,5-ジ-tert-

ブチル-4- ヒドロキシベンジル) ベンゼン、テトラキス-[メチル-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4- ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、チオジエチレンービス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4- ヒドロキシフェニル) プロピオネート] が好ましい。

本発明のフェノール系化合物はヒンダードフェノールの構造を有するものが好ましい。

本発明のフェノール系化合物の使用量としては、重合して得られるポリエステルジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して 5×10^{-6} モル% から 1 モル% の範囲であることが好ましく、更に好ましくは 1×10^{-4} モル% から 0.5 モル% の範囲であることである。

本発明によるポリエステルの製造は、従来公知の方法で行うことができる。例えば、PET を製造する場合は、テレフタル酸とエチレングリコールとのエステル化後、重縮合する方法、もしくは、テレフタル酸ジメチルなどのテレフタル酸のアルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応を行った後、重縮合する方法のいずれの方法でも行うことができる。また、重合の装置は、回分式であっても、連続式であってもよい。

本発明の方法に従ってポリエステルの重合する際に使用する触媒は、重縮合反応のみならずエステル化反応およびエステル交換反応にも触媒活性を有する。テレフタル酸ジメチルなどのジカルボン酸のアルキルエステルとエチレングリコールなどのグリコールとのエステル交換反応は、通常亜鉛などのエステル交換触媒の存在下で行われるが、これらの触媒の代わりかもしくはこれらの触媒と共存して本発明の触媒を用いることもできる。また、本発明の方法に従ってポリエステルの重合する際に使用する触媒は、熔融重合のみならず固相重合や溶液重合においても触媒活性を有しており、いずれの方法によってもポリエステルの製造することが可能である。

本発明の方法に従ってポリエステルの重合する際に使用する触媒は、重合反応の任意の段階で反応系に添加することができる。例えば、エステル化反応もしくはエステル交換反応の開始前および反応途中の任意の段階、もしくは重縮合反応の開始直前あるいは反応途中に反応系へ添加することができる。特に、アルミニ

ウムないしその化合物は重縮合反応の開始直前に添加することが好ましい。

本発明の方法に従ってポリエステルを重合する際に使用する触媒あるいはその他の化合物の添加方法は、粉末状もしくはニート状であってもよいし、エチレングリコールなどの溶媒のスラリー状もしくは溶液であってもよく、特に限定されない。また、触媒の構成成分およびその他の化合物を予め混合したものを添加してもよいし、これらを別々に添加してもよい。また、本発明のアルミニウム化合物の触媒溶液とその他の化合物とを予め混合した混合物として添加してもよいし、これらを別々に添加してもよい。また、触媒の構成成分およびその他の化合物を同じ添加時期に重合系に添加してもよく、それぞれの成分を別々の添加時期に添加してもよい。また、触媒およびその他の化合物の全量を一度に添加しても、複数回に分けて添加してもよい。

本発明に言うポリエステルとは、ジカルボン酸を含む多価カルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から選ばれる一種または二種以上とグリコールを含む多価アルコールから選ばれる一種または二種以上とから成るもの、またはヒドロキシカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から成るもの、または環状エステルから成るものをいう。

ジカルボン酸としては、蓚酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、1, 3-シクロブタンジカルボン酸、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、2, 5-ノルボルナンジカルボン酸、ダイマー酸などに例示される飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などに例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、5-(アルカリ金属)スルホイソフタル酸、ジフェニン酸、1, 3-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルスル

ホンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-p, p'-ジカルボン酸、パモイン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体が挙げられ、これらのジカルボン酸のうちテレフタル酸およびナフタレンジカルボン酸とくに2, 6-ナフタレンジカルボン酸が好ましい。

これらジカルボン酸以外の多価カルボン酸として、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

グリコールとしてはエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 3-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジエタノール、1, 10-デカメチレングリコール、1, 12-ドデカンジオール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどに例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシビスフェノール、1, 4-ビス(β -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(β -ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2, 5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキシドが付加したグリコール、などに例示される芳香族グリコールが挙げられ、これらのグリコールのうちエチレングリコールおよび1, 4-ブチレングリコールが好ましい。

これらグリコール以外の多価アルコールとして、トリメチロールメタン、トリ

メチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどが挙げられる。

ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

環状エステルとしては、 ϵ -カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 β -メチル β -プロピオラクトン、 δ -バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどが挙げられる。

また、本発明のポリエステルには公知のリン系化合物を共重成分として含むことができる。リン系化合物としては二官能性リン系化合物が好ましく、例えば、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、(2-カルボキシルエチル)メチルホスフィン酸、(2-カルボキシルエチル)フェニルホスフィン酸、(2-メトキシカルボキシルエチル)フェニルホスフィン酸メチル、(4-メトキシカルボニルフェニル)フェニルホスフィン酸メチル、[2-(β -ヒドロキシエトキシカルボニル)エチル]メチルホスフィン酸のエチレングリコールエステル、(1,2-ジカルボキシエチル)ジメチルホスフィンオキサイド、9,10-ジヒドロ-10-オキサー(2,3-カルボキシプロピル)-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイドなどが挙げられる。これらのリン系化合物を共重成分として含むことで、得られるポリエステルの難燃性等を向上させることが可能である。

多価カルボン酸もしくはヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体としては、これらのアルキルエステル、酸クロライド、酸無水物などが挙げられる。

本発明で用いられるポリエステルは主たる酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体もしくはナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体であり、主たるグリコール成分がアルキレングリコールであるポリエステルが好ましい。主たる酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体もしくはナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体であるポリエステルとは、全酸成分に対してテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体を合計して70モル%以上

含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは80モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは90モル%以上含有するポリエステルである。主たるグリコール成分がアルキレングリコールであるポリエステルとは、全グリコール成分に対してアルキレングリコールを合計して70モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは80モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは90モル%以上含有するポリエステルである。ここで言うアルキレングリコールは、分子鎖中に置換基や脂環構造を含んでいても良い。

本発明で用いられるナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体としては、1, 3-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、又はこれらのエステル形成性誘導体が好ましい。

本発明で用いられるアルキレングリコールとしては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 3-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジエタノール、1, 10-デカメチレングリコール、1, 12-ドデカンジオール等があげられる。これらは同時に2種以上を使用しても良い。

本発明のポリエステルには、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体、ナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体以外の酸成分として蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、1, 3-シクロブタンジカルボン酸、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサジカ

ルボン酸、2, 5-ノルボルナンジカルボン酸、ダイマー酸などに例示される飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などに例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、オルソフタル酸、イソフタル酸、5-(アルカリ金属)スルホイソフタル酸、ジフェニン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-p, p'-ジカルボン酸、パモイン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸などに例示される多価カルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体などを共重合成分として含むことができる。また、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸などに例示されるヒドロキシカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体を含むこともできる。また、ε-カプロラクトン、β-プロピオラクトン、β-メチル-β-プロピオラクトン、δ-バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどに例示される環状エステルを含むこともできる。

本発明のポリエステルには、アルキレングリコール以外のグリコール成分として、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどに例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシビスフェノール、1, 4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2, 5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキシドが付加したグリコールなどに例示される芳香族グリコール、トリメチロ

ールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどに例示される多価アルコールなどを共重合成分として含むことができる。

また、本発明のポリエステルには公知のリン系化合物を共重合成分として含むことができる。リン系化合物としては二官能性リン系化合物が好ましく、例えば、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、(2-カルボキシルエチル)メチルホスフィン酸、(2-カルボキシルエチル)フェニルホスフィン酸、(2-メトキシカルボキシルエチル)フェニルホスフィン酸メチル、(4-メトキシカルボニルフェニル)フェニルホスフィン酸メチル、[2-(β -ヒドロキシエトキシカルボニル)エチル]メチルホスフィン酸のエチレングリコールエステル、(1,2-ジカルボキシエチル)ジメチルホスフィンオキサイド、9,10-ジヒドロ-10-オキサー(2,3-カルボキシプロピル)-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイドなどが挙げられる。これらのリン系化合物を共重合成分として含むことで、得られるポリエステルの難燃性等を向上させることが可能である。

本発明のポリエステルとしてはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリ(1,4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート)、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリプロピレンナフタレートおよびこれらの共重合体が好ましく、これらのうちポリエチレンテレフタレートおよびこの共重合体が特に好ましい。

本発明のポリエステルの構成成分として、ポリエステルを繊維として使用した場合の染色性改善のために、スルホン酸アルカリ金属塩基を有するポリカルボン酸を共重合成分とすることは好ましい態様である。

共重合モノマーとして用いる金属スルホネート基含有化合物としては、特に限定されるものではないが、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、2-ナトリウムスルホテレフタル酸、5-リチウムスルホイソフタル酸、2-リチウムスルホテレフタル酸、5-カリウムスルホイソフタル酸、2-カリウムスルホテレフタル酸、またはそれらの低級アルキルエステル誘導体などが挙げられる。本発明では特に5-ナトリウムスルホイソフタル酸またはそのエステル形成性誘導体の使用が好ましい。

金属スルホネート基含有化合物の共重合量はポリエステルを構成する酸性分に対して、0.3～10.0モル%が好ましく、より好ましくは0.80～5.0モル%である。共重合量が少なすぎると塩基性染料可染性に劣り、多すぎると繊維とした場合、製糸性に劣るだけでなく、増粘現象により繊維として十分な強度が得られなくなる。また、金属スルホネート含有化合物を2.0モル%以上共重合すると、得られた改質ポリエステル繊維に常圧可染性を付与することも可能である。また適切な易染化モノマーを選択することで金属スルホネート基含有化合物の使用量を適宜減少させることは可能である。易染化モノマーとしては特に限定はしないが、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールに代表される長鎖グリコール化合物やアジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸に代表される脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。

本発明の方法に従ってポリエステル重合をした後に、このポリエステルから触媒を除去するか、またはリン系化合物などの添加によって触媒を失活させることによって、ポリエステルの熱安定性をさらに高めることができる。

本発明のポリエステル中にはフェノール系、芳香族アミン系等の酸化防止剤を含むことができ、これらを一種もしくは二種以上含有することによって、例えばポリエステルの熱安定性を高めることなどができる。

本発明のポリエステル中には、青み付け剤、有機系、無機系、あるいは有機金属系の染料、顔料、ならびに蛍光増白剤などを含むことができ、これらを一種もしくは二種以上含有することによって、ポリエステルの黄み等の着色を抑えることができる。

本発明のポリエステル中には他の任意の重合体や安定剤、酸化防止剤、制電剤、消泡剤、染色性改良剤、染料、顔料、艶消剤、その他の添加剤が含有されていてもよい。

これらの添加剤は、ポリエステルの重合時もしくは重合後、あるいはポリエステルの成形時の任意の段階で添加することが可能であり、どの段階が好適かは化合物の特性やポリエステル成形体の要求性能に応じてそれぞれ異なる。

[実施例]

以下、本発明を実施例により説明するが本発明はもとよりこれらの実施例に限定されるものではない。

本発明の実施例で用いた評価方法について以下に示す。

(1) ポリマー中の金属およびリンの含有量

リン、アンチモンおよびゲルマニウムの含有量は蛍光X線法で測定した。測定試料ポリエステルを写真用フェロタイプ板上に置いた高さ5 mm、直径40 mmのステンレス製リング内に投入し、オープン内で300℃、10分間加熱し熔融する。これを取り出し、冷却後リングから成形サンプルを取り出し、平滑な面について測定した。また別途、化学分析法で含有量が定められたポリエステル数点を上記の方法で成形し、蛍光X線強度を測定し、化学分析法で求められた値と蛍光X線強度の検量線を作成した。測定試料ポリエステルの蛍光X線強度データから検量線を基に個々のサンプル中のリン、アンチモン、およびゲルマニウム含有量を算出した。

その他の金属の含有量の測定は以下の方法で行った。白金るつぽにポリエステル1.0 gを秤取し炭化したのち電気炉で550℃で灰化し、室温まで冷却後灰分を6 N塩酸（チタンの場合はフッ酸／塩酸混合物）に溶解し、蒸発乾固後1.2 N塩酸に溶解し、高周波プラズマ発光分析（島津製作所製ICPS-2000）および原子吸光分析（島津製作所製AA-640-12）に供するサンプルとした。また別途、測定金属毎に市販原子吸光用標準溶液を用いて0.01～30 mg/lの濃度範囲の検量線作成用溶液をつくり、高周波プラズマ発光分析（Al, Ca, Mg, Co）および原子吸光分析（Na, Li, K）を行い、検量線を作成し、この検量線に基づき個々のサンプルの分析データからポリエステル中の金属含有量を算出した。

(2) ポリエステルの固有粘度（IV）

ポリエステル0.1gをフェノール / 1,1,2,2-テトラクロロエタンの重量比で6 / 4混合溶媒25 mlに溶解し、ウベローデ粘度計を用いて温度30℃で測定した。

(3) 酸価

ポリエステルを冷凍粉碎し、130℃で12時間以上真空乾燥する。試料0.1 gを試験管に精秤し、ベンジルアルコール10 mlを加え、溶解させる。溶解

後、水浴で冷却する。10mlのクロロホルムを加え、フェノールフタレインを指示薬として、0.1NのNaOHのメタノール/ベンジルアルコール=1/9の溶液を使用して滴定して、酸価を求めた。

(4) ジエチレングリコール含量 (DEG)

ポリエステル0.1gをメタノール2ml中で250℃で加熱分解した後、ガスクロマトグラフィー（島津製作所製GC-14Bを使用）により定量して求めた。カラムは、ジーエルサイエンス製PEG-HTを充填したカラムを使用した。

(5) 示差走査熱量分析 (DSC)

TAインスツルメント社製DSC2920を用いて測定した。ポリエステル約10.0mgをTAインスツルメント社製オートサンプラ用専用アルミパンに入れ密封し、50℃/分の昇温速度で280℃まで加熱し、280℃に達してから1分間保持した後即座に、液体窒素中でクエンチした。その後、室温から20℃/分の昇温速度で300℃まで昇温し、昇温時結晶化温度 T_c1 ならびに融点 T_m を求めた。300℃に達してから2分間保持した後に、10℃/分で降温し、降温時結晶化温度 T_c2 を求めた。 T_c1 、 T_m 、 T_c2 はそれぞれのピークの極大部分の温度とした。

(6) 色相

色差計（東京電色（株）製MODEL TC-1500MC-88）を使用して、ハンターのL値、a値、b値として測定した。ポリエステルレジンチップを測定試料とする場合は、実施例に記載の方法で得られた直径約2mm、長さ約3mmのチップを約一昼夜室温にて濾紙の上で風乾した後、カラー測定に使用した。

(7) 紡糸時の濾圧上昇および延伸時の糸切れの評価

溶融重合で得られたPETレジンチップを乾燥後、溶融押出機に供給し、フィルターとして20μmのものを使用し、孔径0.14mmΦのオリフィスを108個有する紡糸口金から290℃で吐出させ、常法に従って冷却、オイルリング後、1720m/分で引き取った。引き続き、予熱ローラー80℃、セット温度150℃で2.127倍に延伸して47デシテックス、108フィラメントのポリエステル延伸糸を得た。なお、実施例1～5はそれぞれ異なる紡糸機台を用いて評価を行った。

紡糸時の濾圧上昇の程度により、以下のように評価した。

○：濾圧上昇がほとんど認められない

△：濾圧上昇が認められる

×：顕著に濾圧が上昇する

延伸時の糸切れの頻度により、以下のように評価した。

○：糸切れがほとんど起こらない

△：糸切れが起こる

×：糸切れが多発する

(8) 熱安定性パラメータ (TS)

熔融重合したIVが0.64～0.66 dl/g (熔融試験前; $[IV]_i$) のPETレジンチップ1gを内径約14mmのガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、ガラス試験管を真空ラインに接続し、減圧と窒素封入を5回以上繰り返した後に100 Torrとなるように窒素を封入して封管した。この試験管を300℃の塩バスに浸漬して2時間熔融状態に維持した後、サンプルを取り出して冷凍粉碎し、真空乾燥後、IV (熔融試験後; $[IV]_f$) を測定した。この $[IV]_f$ から、下記計算式を用いてTSを求めた。式は、既報 (上山ら：日本ゴム協会誌第63巻第8号497頁1990年) から引用した。

$$TS = 0.245 \{ [IV]_f^{-1.47} - [IV]_i^{-1.47} \}$$

(9) 熱酸化安定性パラメータ (TOS)

熔融重合したIVが0.64～0.66 dl/gのPETレジンチップを常法により冷凍粉碎して20メッシュ以下の粉末にした。その粉末を130℃で12時間真空乾燥したもの0.3gを内径約8mm、長さ約140mmのガラス試験管に入れ70℃で12時間真空乾燥した後、シリカゲルを入れた乾燥管を試験管上部に接続し、乾燥した空気下で230℃の塩バスに浸漬して15分間加熱した。加熱試験後のPETのIVから、上記したTSと同じ下記計算式を用いて求めた。ただし、 $[IV]_i$ および $[IV]_f$ はそれぞれ加熱試験前と加熱試験後のIV (dl/g) を指す。

冷凍粉碎は、フリーザーミル (米国スペックス社製6750型) を用いて行った。専用セルに約2gのレジンチップと専用のインパクターを入れた後、セルを

装置にセットし液体窒素を装置に充填して約10分間保持し、その後、RATE 10（インパクトが1秒間に約20回前後する）にて5分間粉碎を行った。

$$TOS = 0.245 \{ [IV]_{11} 1^{-1.47} - [IV]_1 1^{-1.47} \}$$

(10) フィルムの熱安定性

(i) フィルムの製膜

後述する各実施例および比較例において溶融重合で得られたPETレジンチップを135℃で6時間真空乾燥した。その後、押出機に供給し、280℃でシート状に溶融押し出しして、表面温度20℃に保った金属ロール上で急冷固化し、厚さ1400μmのキャストフィルムを得た。

次に、このキャストフィルムを加熱されたロール群及び赤外線ヒーターで100℃に加熱し、その後周速差のあるロール群で長手方向に設定値で3.5倍延伸して一軸配向PETフィルムを得た。引き続いて、テンターで、120℃で幅方向に設定値で4.0倍に延伸し、フィルム幅長を固定した状態で、260℃、0.5秒間赤外線ヒーターで加熱し、さらに200℃で23秒間3%の弛緩処理をし、厚さ100μmの二軸配向PETフィルムを得た。

(ii) 回収ペレットによるフィルムの製膜

上記(i)に記載の方法で得られたPETフィルムを短冊状に裁断し、真空乾燥後、押出機に投入し、温度設定280℃で溶融樹脂を径5mmのノズルから押し出した後、水で冷却、切断することによって回収ペレットを得た。

溶融重合で得られたPETレジンチップと前述の回収ペレットを50:50の重量比で混合し、135℃で6時間真空乾燥した。その後、押出機に供給し、280℃でシート状に溶融押し出しして、表面温度20℃に保った金属ロール上で急冷固化し、厚さ1400μmのキャストフィルムを得た。

次に、このキャストフィルムを加熱されたロール群及び赤外線ヒーターで100℃に加熱し、その後周速差のあるロール群で長手方向に設定値で3.5倍延伸して一軸配向PETフィルムを得た。続いて、テンターで、120℃で幅方向に設定値で4.0倍に延伸し、厚さ100μmの二軸配向PETフィルムを得た。

得られたフィルムを再度短冊状に裁断し、上記と同様にして回収ペレットを得てフィルムの製膜を行った。本操作を5回以上繰り返し行った。

(iii) フィルムの熱安定性評価

得られたフィルムを長さ8 cm、幅4 cmの試験片に切り出し、得られたフィルムを長さ方向に徐々に引っ張りその切れ易さにより評価した。切れにくいものほど良好として評価した。○：良好、×：不良。

(11) フィルム耐熱老化性

上記(10) (i)の方法で得られたフィルムを、長さ10 cm、幅5 cmの試験片に切り出し、試験片をギヤー式熱風乾燥機を用いて200℃、100時間処理した後のフィルムを長さ方向に徐々に引っ張ったときの切れやすさによりフィルム耐熱老化性を評価した。切れにくいものほど良好として評価した。○：良好、×：不良。

(12) 合成したリン化合物の¹H-NMR測定

化合物をCDCl₃、またはd₆-DMSOに溶解させ、室温下でVarian GEMINI-200を使って測定した。

(13) 合成したリン化合物の融点測定

化合物をカバーガラス上にのせ、Yanaco MICRO MELTING POINT APPARATUSを使って1℃/minの昇温速度で測定した。

(14) 合成したリン化合物の元素分析

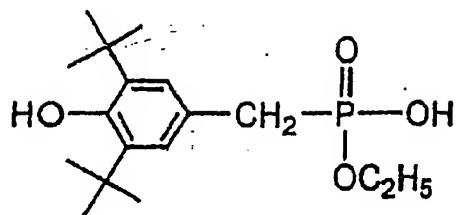
リンの分析は、PETレジンチップを湿式分解後、モリブデンブルー比色法により行った。その他の金属は、灰化/酸溶解後、高周波プラズマ発光分析および原子吸光分析により行った。

(実施例1—1)

(リン化合物の合成例)

下記式(化44)で表されるリン化合物(リン化合物A)の合成

[化 4 4]



Sodium(0-ethyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate)の合成

50% 水酸化ナトリウム水溶液6.5g (84mmol) とメタノール6.1ml の混合溶液中にdiethyl (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)phosphonate (Irganox1222(チバ・スペシャルティケミカルズ社製)) 5g (14mmol) のメタノール溶液6.1ml を加え、窒素雰囲気下24時間加熱還流を行った。反応後、反応混合物を冷却しながら濃塩酸7.33g (70mmol) を加え、析出物をろ取、イソプロパノールで洗浄後、ろ液を減圧留去した。得られた残渣を熱イソプロパノールに溶解させ、不溶分をろ取し、イソプロパノールを減圧留去後、残渣を熱ヘプタンで洗浄、乾燥してSodium(0-ethyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate) を3.4g (69%) 得た。

形状：白色粉体

融点：294-302 °C (分解)

$^1\text{H-NMR}$ (d6-DMSO, δ): 1.078(3H, t, $J=7\text{Hz}$), 1.354(18H, s), 2.711(2H, d), 3.724(2H, m, $J=7\text{Hz}$), 6.626(1H, s), 6.9665(2H, s)

元素分析 (カッコ内は理論値) : Na 6.36%(6.56%), P 9.18%(8.84%)

0-ethyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonic acid (リン化合物A)の合成

室温で攪拌下のSodium(0-ethyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate) 1g (2.8mmol) の水溶液20mlに濃塩酸1.5gを加えて1時間攪拌した。反応混合物に水150ml を加え、析出した結晶をろ取、水洗、乾燥して0-ethyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonic acidを826mg (88%) 得た。

形状：板状結晶

融点：126-127 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 1.207 (3H, t, $J=7\text{Hz}$), 1.436 (18H, s), 3.013 (2H, d), 3.888 (2H, m, $J=7\text{Hz}$), 7.088 (2H, s), 7.679-8.275 (1H, br)

(ポリエステル重合例)

攪拌機付きの2リッターステンレス製オートクレープを用いて、高純度テレフタル酸とエチレングリコールから常法に従って製造したビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートおよびオリゴマーの混合物に対し、重縮合触媒としてアルミニウムトリセチルアセトネートの2.5 g/1のエチレングリコール溶液と上述のリン化合物Aの20 g/1エチレングリコール溶液と酢酸ナトリウムの50 g/1エチレングリコール溶液を加えた。これらの化合物は最終的に得られるポリマー中の各金属原子およびリン原子の含有量が表1に示す量となるように添加した。添加した触媒中の金属成分は重合中、成形中に揮散することが少ないので分析結果で得られた数値が仕込み量とほぼ同様であるが、リン成分は重合中、成形中に揮散するので分析結果より多めに添加した。また添加量は、重合に用いた反応器の特性や重合条件に応じて適切な量を選んだ。上記溶液の添加後、窒素雰囲気下常圧にて245°Cで10分間攪拌した。次いで50分間を要して275°Cまで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて0.1 Torrとしてさらに275°C、0.1 Torrで重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレートのIVが0.65 dl/gに到達するまでに要した重合時間を表1に示す。また、上記の重縮合にて得られたIVが0.65 dl/gのポリエチレンテレフタレートを常法に従ってチップ化した。すなわち、熔融重合で所定の攪拌トルクに到達した時点でオートクレープに窒素を導入し常圧に戻し重縮合反応を停止させた後、約0.1MPaの加圧下、熔融ポリマーを連続的に反応缶下部の吐出ノズルより冷水中にストランド状に押し出して急冷し、カッターによって、長さ約3mm、直径約2mmのシリンダー形状のレジンチップを得た。冷水中での保持時間は約20秒間であった。このレジンチップを用いてPETの物性を測定した。結果は、IVは0.65dl/gであり、酸価は2eq/tonであり、DEGは2.1mol%であり、 T_m は256.6°C、 T_{c1} は166.0°C、 T_{c2} は188.6°Cであった。また、L値は66.0、a値は-1.8

、b値は3.6であった。

このPETレジンチップを用いて紡糸時の濾圧上昇および延伸時の糸切れの評価を行った。評価結果を表1に示す。

(実施例1-2～1-3、比較例1-1)

触媒を変更したこと以外は実施例1-1と同様にしてポリエステルを重合した。各実施例および比較例で、触媒として用いた化合物を表1にそれぞれ示す。これらの化合物は最終的に得られるポリマー中の各金属原子およびリン原子の含有量が表1に示す量となるように添加した。各実施例および比較例の重合結果と紡糸時の濾圧上昇および延伸時の糸切れの評価結果を表1に示す。Irganox 1425はチバ・スペシャルティケミカルズ社製のものを使用し、リン化合物Aは実施例1-1と同じ方法で合成したものを使用した。

上記した実施例および比較例から明らかなように、ポリエステル中の金属の含有量が本発明の特許請求の範囲にあるものは、紡糸および延伸の操作性に優れるのに対して、本発明の特許請求の範囲外のものは、紡糸時に濾圧上昇が顕著に起こったり、延伸時に糸切れが多発したりし、操作性に劣る結果となる。

(実施例2-1)

高純度テレフタル酸とエチレングリコールから常法に従って製造したビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートおよびオリゴマーの混合物に対し、重縮合触媒としてアルミニウムトリアセチルアセトネートの2.5g/lのエチレングリコール溶液と酢酸リチウム二水和物50g/lのエチレングリコール溶液を加えた。これらの化合物は最終的に得られるポリマー中の含有量として表1に示す量となるように添加した。ただし、含有量はポリマー中の酸成分に対する金属原子としてのモル%を示す。添加量は、重合に用いた反応器の特性や重合条件に応じて適切な量を選んだ。上記溶液の添加後、窒素雰囲気下常圧にて245℃で10分間攪拌した。次いで50分間を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて0.1Torrとしてさらに275℃、0.1Torrで重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレートのIVが0.65dl/gに到達するまでに要した重合時間を表2に示す。また、上記の重縮合にて得られたIVが0.65dl/gのポリエチレンテレフタレートを常法に従ってチップ化した

[表1]

| 実施例 | 化合物 | アルカリ金属含有量(モル) ¹⁾ | アルカリ土類金属含有量(モル) ¹⁾ | M(モル) ²⁾ | アルミニウム含有量(ppm) | リン含有量(ppm) | 重合時間/分 | 濾圧上昇 | 糸切れ |
|------------|---|-----------------------------|-------------------------------|---------------------|----------------|------------|--------|------|-----|
| 1-1 | 酢酸ナトリウム アルミニウムトリシアセ チルアセトネート リン化合物A | 0.7 | — | 0.7 | 21 | 33 | 81 | ○ | ○ |
| 1-2 | 酢酸ナトリウム 塩化アルミニウム Irganox1425 | 1.5 | 0.5 | 2.0 | 22 | 26 | 63 | ○ | ○ |
| 1-3 | 酢酸リチウム二水和物 アルミニウムトリシアセ チルアセトネート リン化合物A | 5.2 | — | 5.2 | 20 | 6 | 66 | △ | △ |
| 比較例 1-1 | 酢酸ナトリウム アルミニウムトリシアセ チルアセトネート リン酸 | 7.8 | — | 7.8 | 30 | 15 | 75 | × | × |

1) ポリエステル10⁶g当たりの金属原子の含有量。2) ポリエステル10⁶g当たりのアルカリ金属原子とアルカリ土類金属原子の含有量の合計。

。このPETレジンチップを用いて紡糸時の濾圧上昇および延伸時の糸切れの評価を行った。評価結果を表2に示す。

(実施例2-2～2-6、比較例2-1～2-2)

触媒を変更したこと以外は実施例2-1と同様にしてポリエステルを重合した。結果を表2に示す。実施例2-6においては、重縮合触媒として酢酸マグネシウムと酢酸アルミニウムを添加したことに加えて、フェニルホスホン酸ジメチルをポリマー中の酸成分に対して0.01mol%添加した。

上記した実施例および比較例から明らかなように、ポリエステル中の金属の含有量が本発明の特許請求の範囲にあるものは、紡糸および延伸の操業性に優れるのに対して、本発明の特許請求の範囲外のものは、紡糸時に濾圧上昇が顕著に起こったり、延伸時に糸切れが多発したりし、操業性に劣る。

(実施例3-1)

高純度テレフタル酸とエチレングリコールから常法に従って製造したビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートおよびオリゴマーの混合物に対し、重縮合触媒としてアルミニウムトリスアセチルアセトネートの2.5g/lのエチレングリコール溶液とIrganox 1425(チバ・スペシャルティケミカルズ社製)の10g/lエチレングリコール溶液を加えた。これらの化合物は最終的に得られるポリマー中の金属およびリンの含有量が表3に示す量となるように添加した。添加量は、重合に用いた反応器の特性や重合条件に応じて適切な量を選んだ。上記溶液の添加後、窒素雰囲気下常圧にて245℃で10分間攪拌した。次いで50分間を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて0.1 Torrとしてさらに275℃、0.1 Torrで重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレートのIVが0.65dl/gに到達するまでに要した重合時間を表1に示す。また、上記の重縮合にて得られたIVが0.65dl/gのポリエチレンテレフタレートを常法に従ってチップ化した。このレジンチップを用いてPETの物性を測定した。結果は、IVは0.65dl/gであり、酸価は6eq/tonであり、DEGは2.1mol%であり、Tmは256.3℃、Tc2は186.2℃であった。また、L値は68.9、a値は-2.56、b値は5.49であった。

このPETレジンチップを用いて紡糸時の濾圧上昇および延伸時の糸切れの評

[表2]

| | 金属化合物 | 含有量/mol% | M/A 比 ¹⁾ | 金属量/ppm ²⁾ | 重合時間/分 | 濾圧上昇 | 糸切れ |
|------------|---------------------------------|----------------|---------------------|-----------------------|--------|------|-----|
| 実施例 2-1 | 酢酸リチウム アルミニウムアセチル アセトネート | 0.01 0.015 | 0.7 | 4 | 83 | ○ | ○ |
| 実施例 2-2 | 酢酸ナトリウム 塩化アルミニウム | 0.02 0.02 | 1 | 24 | 79 | ○ | ○ |
| 実施例 2-3 | 酢酸リチウム アルミニウムアセチル アセトネート | 0.025 0.02 | 1.3 | 9 | 65 | ○ | ○ |
| 実施例 2-4 | 酢酸リチウム 塩化アルミニウム | 0.04 0.015 | 2.7 | 14 | 60 | △ | △ |
| 実施例 2-5 | 酢酸ナトリウム アルミニウムアセチル アセトネート | 0.025 0.06 | 0.4 | 30 | 69 | △ | △ |
| 実施例 2-6 | 酢酸マグネシウム 酢酸アルミニウム | 0.015 0.01 | 1.5 | 19 | 58 | △ | △ |
| 比較例 2-1 | 酢酸リチウム アルミニウムアセチル アセトネート | 0.05 0.02 | 2.5 | 18 | 51 | × | × |
| 比較例 2-2 | 酢酸ナトリウム 塩化アルミニウム | 0.04 0.0015 | 26.7 | 48 | 102 | × | × |

1) ポリエステル中のアルカリ金属とアルカリ土類金属のモル%の合計 (M) とアルミニウムのモル% (A) の比

2) ポリエステル中のアルカリ金属とアルカリ土類金属の合計量 (ppm)

価を行った。評価結果を表3に示す。

(実施例3-2~3-9、比較例3-1~3-3)

触媒を変更したこと以外は実施例3-1と同様にしてポリエステルを重合した。各実施例および比較例で、触媒として用いた化合物を表3にそれぞれ示す。これらの化合物は最終的に得られるポリマー中の金属およびリンの含有量が表3に示す量となるように添加した。添加量は、重合に用いた反応器の特性や重合条件に応じて適切な量を選んだ。実施例3-9においては、触媒として三酸化アンチモンを併用した。三酸化アンチモンは最終的に得られるポリマー中のアンチモン原子の含有量が50ppmとなるように添加した。各実施例および比較例の重合結果と紡糸時の濾圧上昇および延伸時の糸切れの評価結果を表3に示す。Irganox 1425はチバ・スペシャルティケミカルズ社製のものを使用し、リン化合物Aは上述の方法で合成したものを使用した。

上記した実施例および比較例から明らかなように、ポリエステル中の金属およびリンの含有量が本発明の特許請求の範囲にあるものは、紡糸および延伸の操作性に優れるのに対して、本発明の特許請求の範囲外のものは、紡糸時に濾圧上昇が顕著に起こったり、延伸時に糸切れが多発したりし、操作性に劣る結果となる。

(実施例4-1)

攪拌機付きの2リッターステンレス製オートクレープを用いて、高純度テレフタル酸とエチレングリコールから常法に従って製造したビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートおよびオリゴマーの混合物に対し、重縮合触媒として塩化アルミニウムの13g/lのエチレングリコール溶液をポリエステルを構成する酸成分に対してアルミニウム原子として0.014mol%加え、Irganox 1425(チバ・スペシャルティケミカルズ社製)の10g/lエチレングリコール溶液をポリエステルを構成する酸成分に対してIrganox 1425として0.022mol%加えて、窒素雰囲気下常圧にて245℃で10分間攪拌した。次いで50分間を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて0.1Torrとしてさらに275℃、0.1Torrで重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレートのIVが0.65dl/gに到達するまでに

[表3]

| | 化合物 | アルカリ金属 含有量 (ppm) | アルカリ土類金属 含有量 (ppm) | アルミニウム 含有量 (ppm) | リン含有量 (ppm) | M (ppm) ¹⁾ | M/A1 比 ²⁾ | P/A1 比 ³⁾ | 重合時間 (分) | 圧上昇 | 糸切れ |
|------------|---|------------------------|-----------------------|---------------------|----------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------|-----|-----|
| 実施例 3-1 | アルミニウムトリシアセチルアセトネート Irganox1425 | - | 65 | 30 | 80 | 65 | 2.2 | 2.7 | 75 | ○ | ○ |
| 実施例 3-2 | 酢酸リチウム二水和物 アルミニウムトリシアセチルアセトネート Irganox1425 | 10 | 20 | 20 | 30 | 30 | 1.5 | 1.5 | 65 | ○ | ○ |
| 実施例 3-3 | 酢酸ナトリウム アルミニウムトリシアセチルアセトネート Irganox1425 | 15 | 40 | 10 | 55 | 55 | 5.5 | 5.5 | 85 | ○ | ○ |
| 実施例 3-4 | 酢酸リチウム二水和物 アルミニウムトリシアセチルアセトネート リン化合物A | 5 | - | 20 | 35 | 5 | 0.3 | 1.8 | 75 | ○ | ○ |
| 実施例 3-5 | 酢酸ナトリウム アルミニウムトリシアセチルアセトネート リン化合物A | 10 | - | 20 | 30 | 10 | 0.5 | 1.5 | 80 | ○ | ○ |
| 実施例 3-6 | アルミニウムトリシアセチルアセトネート Irganox1425 | - | 100 | 50 | 110 | 100 | 2 | 2.2 | 55 | ○ | ○ |
| 実施例 3-7 | 酢酸リチウム二水和物 アルミニウムトリシアセチルアセトネート リン酸 | 30 | - | 80 | 20 | 30 | 0.4 | 0.3 | 105 | △ | △ |
| 実施例 3-8 | 酢酸カリウム 塩化アルミニウム リン化合物A | 120 | - | 30 | 250 | 120 | 4 | 8.3 | 90 | △ | △ |
| 実施例 3-9 | 酢酸アルミニウム Irganox1425 三酸化アンチモン ⁴⁾ | - | 20 | 15 | 25 | 20 | 1.3 | 1.7 | 70 | △ | △ |
| 比較例 3-1 | 酢酸ナトリウム アルミニウムトリシアセチルアセトネート リン酸 | 180 | - | 30 | 15 | 180 | 6 | 0.5 | 75 | × | × |
| 比較例 3-2 | 酢酸カリウム アルミニウムトリシアセチルアセトネート リン化合物A | 150 | - | 3 | 50 | 150 | 50 | 16.7 | 125 | × | × |
| 比較例 3-3 | 酢酸ナトリウム 塩化アルミニウム リン化合物A | 60 | - | 100 | 1以下 | 60 | 0.6 | 0.01 以下 | 50 | × | × |

1) ポリエステル中のアルカリ金属原子とアルカリ土類金属原子の含有量の合計 (ppm)
 2) ポリエステル中のアルカリ金属原子とアルカリ土類金属原子の含有量の合計 (ppm) とアルミニウム原子の含有量 (ppm) の比
 3) ポリエステル中のリン原子の含有量 (ppm) とアルミニウム原子の含有量 (ppm) の比
 4) ポリエステル中にアンチモン原子として 60 ppm 含有

要した重合時間を表4に示す。また、上記の重縮合にて得られたIVが0.65 dl/gのポリエチレンテレフタレート(PE T)を常法に従ってチップ化した。このレジシンチップ中に含まれるアルミニウム原子の量とリン原子の量を測定した結果、ならびにリン原子に対するアルミニウム原子の比を表4に示す。PE Tレジシンチップ中に含まれるカルシウム原子の量は45 ppmであり、従って金属原子の総含有量は65 ppmであった。このPE Tレジシンチップを用いて熱酸化安定性の評価ならびに紡糸時の濾圧上昇および延伸時の糸切れの評価を行った。評価結果を表4に示す。

(実施例4-2)

(リン化合物の合成例)

下記式(化21)で表されるリン化合物(NMPA)の合成

窒素雰囲気下、亜リン酸トリエチル8.31g(50mmol)と1-クロロメチルナフタレン8.83g(50mmol)の混合物を200℃(外温)でガス(C₂H₅Cl)の発生が終わるまで約30分間加熱した。室温まで冷却後、無色の油状液体であるNMPAを10.38g(粗収率75%)得た。

¹H-NMR (CDCl₃, δ): 1.151(6H, t), 3.641(2H, d), 3.948(4H, m), 7.381-7.579(4H, m), 7.749-7.867(2H, m), 8.088-8.133(1H, m)

(ポリエステル重合例)

触媒を変更したこと以外は実施例4-1と同様にしてポリエステルの重合を行った。本実施例においては、重縮合触媒としてアルミニウムトリスアセチルアセトネートの2.5g/lのエチレングリコール溶液をポリエステルの構成する酸成分に対してアルミニウム原子として0.014mol%、上述のNMPAの50g/lエチレングリコール溶液をポリエステルの構成する酸成分に対してNMPAとして0.02mol%、Irganox 1330(チバ・スペシャルティケミカルズ社製)を最終的に得られるポリエステル換算で0.1重量%、酢酸リチウム二水和物の50g/lエチレングリコール溶液をポリエステルの構成する酸成分に対してリチウム原子として0.01mol%使用した。

ポリエチレンテレフタレート(PE T)のIVが0.65 dl/gに到達するまでに要した重合時間、得られたPE Tレジシンチップ中に含まれるアルミニウム原子の量と

リン原子の量を測定した結果、ならびにリン原子に対するアルミニウム原子の比を表4に示す。PETレジンチップ中に含まれるリチウム原子の量は4ppmであり、従って金属原子の総含有量は24ppmであった。PETレジンチップを用いて熱酸化安定性の評価ならびに紡糸時の濾圧上昇および延伸時の糸切れの評価を行った結果を表4に示す。

(比較例4-1)

触媒を変更したこと以外は実施例4-1と同様にしてポリエステルを重合した。重縮合触媒として塩化アルミニウムの13g/lのエチレングリコール溶液をポリエステルを構成する酸成分に対してアルミニウム原子として0.015mol%、酢酸リチウム二水和物の50g/lエチレングリコール溶液をポリエステルを構成する酸成分に対してリチウム原子として0.06mol%使用した。

ポリエチレンテレフタレートのIVが0.65dl/gに到達するまでに要した重合時間を表4に示す。得られたIVが0.65dl/gのPETレジンチップを用いて熱酸化安定性の評価ならびに紡糸時の濾圧上昇および延伸時の糸切れの評価を行った結果を表4に示す。

上記した実施例および比較例から明らかなように、アルミニウム化合物とリン化合物とフェノール系化合物を用いて重合したポリエステルであって、ポリエステル中のリン原子とアルミニウム原子の比が本発明の特許請求の範囲にあるものは、ポリエステルの熱酸化安定性に優れ、かつ紡糸および延伸の操業性に優れている。一方、リン化合物とフェノール系化合物を用いないものは、熱酸化安定性に劣るとともに、紡糸時に濾圧上昇が顕著に起こったり、延伸時に糸切れが多発したりし、操業性に劣る結果となる。

(実施例5-1)

(ポリエステルの重合例)

高純度テレフタル酸とエチレングリコールから常法に従って製造したビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートおよびオリゴマーの混合物に対し、重縮合触媒としてアルミニウムトリスアセチルアセトネートの2.5g/lのエチレングリコール溶液と上述のリン化合物Aの10g/lエチレングリコール溶液を加えた。これらの化合物は最終的に得られるポリマー中のアルミニウム原子および

[表4]

| | 触媒 | アルミニウム含有量 (ppm) | リン含有量 (ppm) | P/A ¹⁾ | 重合時間/分 | 熱酸化安定性 (TOS) | 濾圧上昇 | 糸切れ |
|---------|---|-----------------|-------------|-------------------|--------|--------------|------|-----|
| 実施例 4-1 | 塩化アルミニウム Irganox 1425 | 20 | 58 | 2.9 | 73 | 0.01以下 | ○ | ○ |
| 実施例 4-2 | アルミニウムトリシアセ チルアセトネート NMPA Irganox 1330 酢酸リチウム二水和物 | 20 | 16 | 0.8 | 71 | 0.01 | ○ | ○ |
| 比較例 4-1 | 塩化アルミニウム 酢酸リチウム二水和物 | — | — | — | 62 | 0.19 | × | × |

1) ポリエステル中に含まれるリン原子の量 (ppm) とアルミニウム原子の量 (ppm) の比

リン原子の含有量が表5に示す量となるように添加した。添加量は、重合に用いた反応器の特性や重合条件に応じて適切な量を選んだ。上記溶液の添加後、窒素雰囲気下常圧にて245℃で10分間撹拌した。次いで50分間を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて0.1 Torrとしてさらに275℃、0.1 Torrで重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレートのIVが0.65 dl/gに到達するまでに要した重合時間を表1に示す。また、上記の重縮合にて得られたIVが0.65 dl/gのポリエチレンテレフタレートを常法に従ってチップ化した。このPETレジンチップを用いて紡糸時の濾圧上昇および延伸時の糸切れの評価を行った。評価結果を表5に示す。

(実施例5-2)

高純度テレフタル酸とエチレングリコールから常法に従って製造したビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートおよびオリゴマーの混合物に対し、重縮合触媒としてアルミニウムトリセチルアセトネートの2.5 g/lのエチレングリコール溶液とIrganox 1425 (チバ・スペシャルティケミカルズ社製)の10 g/lエチレングリコール溶液を加えた。これらの化合物は最終的に得られるポリマー中のアルミニウムおよびリンの含有量が表5に示す量となるように添加した。添加量は、重合に用いた反応器の特性や重合条件に応じて適切な量を選んだ。上記溶液の添加後、窒素雰囲気下常圧にて245℃で10分間撹拌した。次いで50分間を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて0.1 Torrとしてさらに275℃、0.1 Torrで重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレートのIVが0.65 dl/gに到達するまでに要した重合時間を表1に示す。また、上記の重縮合にて得られたIVが0.65 dl/gのポリエチレンテレフタレートを常法に従ってチップ化した。このPETレジンチップを用いて紡糸時の濾圧上昇および延伸時の糸切れの評価を行った。評価結果を表5に示す。

(比較例5-1～5-2)

触媒を変更したこと以外は実施例5-1と同様にしてポリエステルを重合した。各実施例および比較例で、触媒として用いた化合物を表5にそれぞれ示す。これらの化合物は最終的に得られるポリマー中のアルミニウムおよびリンの含有量

が表5に示す量となるように添加した。添加量は、重合に用いた反応器の特性や重合条件に応じて適切な量を選んだ。重合結果と紡糸時の濾圧上昇および延伸時の糸切れの評価結果を表5に示す。リン化合物Aは上述のものを使用した。

上記した実施例および比較例から明らかなように、ポリエステル中のアルミニウムおよびリンの含有量が本発明の特許請求の範囲にあるものは、紡糸および延伸の操業性に優れるのに対して、本発明の特許請求の範囲外のものは、紡糸時に濾圧上昇が顕著に起こったり、延伸時に糸切れが多発したりし、操業性に劣る結果となる。

(実施例6-1)

(ポリエステルの重合例)

攪拌機付きの2リットーステンレス製オートクレーブに高純度テレフタル酸とその2倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して0.3mol%加え、0.25MPaの加圧下245℃にて水を系外に留去しながらエステル化反応を120分間行いビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートおよびオリゴマーの混合物を得た。この混合物に対し、重縮合触媒としてアルミニウムトリスアセチルアセトネートの2.5g/lのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.07mol%加え、上述のリン化合物Aの10g/lエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してリン原子として0.2mol%添加し、窒素雰囲気下常圧にて245℃で10分間攪拌した。次いで50分間を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて0.1Torrとしてさらに275℃、0.1Torrで重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレートのIVが0.65dl/gに到達するまでに要した重合時間を表6に示す。

(実施例6-2～6-3, 比較例6-1～6-3)

触媒を変更したこと以外は実施例6-1と同様にしてポリエステルを重合した。各実施例および比較例で、触媒として用いた化合物と添加量を表6にそれぞれ示す。添加量はポリマー中の酸成分に対するアルミニウム原子およびリン原子としての量を示す。重合結果を表6に示す。リン化合物Aは上述のものを使用し、Irganox 1425はチバ・スペシャルティケミカルズ社製のものを使用

[表5]

| | 化合物 | アルミニウム含有量 (ppm) | リン含有量 (ppm) | P/A 比 ¹⁾ | 重合時間/分 | 濾圧上昇 | 糸切れ |
|---------|--------------------------------|-----------------|-------------|---------------------|--------|------|-----|
| 実施例 5-1 | アルミニウムトリシアセチルアセトネートリン化合物A | 30 | 130 | 4.3 | 90 | ○ | ○ |
| 実施例 5-2 | アルミニウムトリシアセチルアセトネートIrganox1425 | 20 | 65 | 3.3 | 110 | ○ | ○ |
| 比較例 5-1 | アルミニウムトリシアセチルアセトネートリン化合物A | 30 | 10 | 0.3 | 140 | × | × |
| 比較例 5-2 | アルミニウムトリシアセチルアセトネートリン化合物A | 5 | 120 | 24 | 220 | × | × |

1) ポリエステル中のリン原子の含有量 (ppm) とアルミニウム原子の含有量 (ppm) の比

した。比較例6-3においては120分間以上重合を行ったが所定の粘度まで到達しなかった。

(実施例6-4)

重縮合触媒として用いるアルミニウムトリスアセチルアセトネートとIrganox 1425を予めエチレングリコール中で混ぜ合わせた溶液を調製した。該溶液を触媒として添加したこと以外は実施例6-3と同様にしてポリエステルを重合した。ポリエチレンテレフタレートのIVが0.65dl/gに到達するまでに要した重合時間は実施例6-3とほぼ同じであった。

上記した実施例および比較例から明らかなように、アルミニウム化合物とリン化合物の添加量比が本発明の特許請求の範囲にあるものは、触媒活性に優れ、従ってポリエステルの生産性に優れるのに対して、本発明の特許請求の範囲外のもの、触媒活性に劣り、ポリエステルの生産性に劣る結果となる。

(実施例7-1)

(ポリエステルの重合例)

攪拌機付きの2リッターステンレス製オートクレーブに高純度テレフタル酸とその2倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して0.3mol%加え、0.25MPaの加圧下245℃にて水を系外に留去しながらエステル化反応を120分間行いビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートおよびオリゴマーの混合物を得た。この混合物に対し、重縮合触媒としてアルミニウムトリスアセチルアセトネートの2.5g/lのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.014mol%加え、上述のリン化合物Aの10g/lエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してリン原子として0.03mol%添加し、酢酸リチウム二水和物50g/lのエチレングリコール溶液を酸成分に対してリチウム原子として0.01mol%を加えて、窒素雰囲気下常圧にて245℃で10分間攪拌した。次いで50分間を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて0.1Torrとしてさらに275℃、0.1Torrで重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレートのIVが0.65dl/gに到達するまでに要した重合時間(AP)を表7に示す。

[表6]

| | 化合物 | 添加量/mol% | 添加量比 ¹⁾ | 重合時間/分 |
|---------|-------------------------|----------|--------------------|--------|
| 実施例 6-1 | アルミニウムトリシアセ | 0.07 | | |
| | チルアセトネート リン化合物A | 0.2 | 2.9 | 68 |
| 実施例 6-2 | アルミニウムトリシアセ | 0.014 | | |
| | チルアセトネート リン化合物A | 0.1 | 7.1 | 71 |
| 実施例 6-3 | アルミニウムトリシアセ | 0.012 | | |
| | チルアセトネート Irganox1425 | 0.036 | 3.0 | 73 |
| 比較例 6-1 | アルミニウムトリシアセ | 0.014 | | |
| | チルアセトネート リン化合物A | 0.3 | 21.4 | 100 |
| 比較例 6-2 | アルミニウムトリシアセ | 0.35 | | |
| | チルアセトネート リン化合物A | 0.06 | 0.2 | 107 |
| 比較例 6-3 | アルミニウムトリシアセ チルアセトネート | 0.07 | — | 120以上 |

1) リン原子とアルミニウム原子のモル比

また、上記の重縮合にて得られたIVが0.65dl/gのポリエチレンテレフタレートを経常法に従ってチップ化した。このPETレジンチップを用いて熱安定性パラメータ(TS)と熱酸化安定性パラメータ(TOS)を求めた。結果を表7に示す。

また、上記PETレジンチップを用いてフィルムの製膜、回収ペレットの作成、ならびに回収ペレットによるフィルムの製膜を行った。フィルムの熱安定性と耐熱老化性を評価した結果を表7に示す。

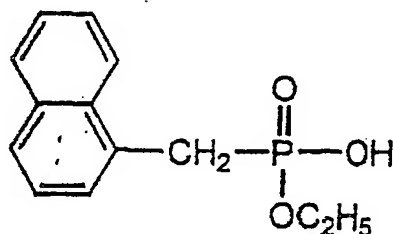
本発明の触媒は触媒活性が高く、これを使用して得られたPETからなるフィルムは熱安定性と耐熱老化性の両者ともに優れるものであった。

(実施例7-2)

(リン化合物の合成例)

下記式化45で表されるリン化合物(リン化合物B)の合成

[化45]



1. (1-naphthyl)methylphosphonic acid diethylesterの合成

窒素雰囲気下、亜リン酸トリエチル8.31g(50mmol)と1-クロロメチルナフタレン8.83g(50mmol)の混合物を200℃(外温)でガス(EtCl)の発生が終わるまで約30分間加熱した。室温まで冷却後、無色の油状液体である(1-naphthyl)methylphosphonic acid diethylesterを10.38g(粗収率75%)得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 1.151(6H, t), 3.641(2H, d), 3.948(4H, m), 7.381-7.579(4H, m), 7.749-7.867(2H, m), 8.088-8.133(1H, m)

2. Sodium[O-ethyl (1-naphtyl)methylphosphonate]の合成

50% 水酸化ナトリウム水溶液6.5g (84mmol) とメタノール6.1ml の混合溶液中に (1-naphthyl)methylphosphonic acid diethylester 5g (18mmol) のメタノール溶液6.1ml を加え、窒素雰囲気下24時間加熱還流を行った。反応後、反応混合物を冷却しながら濃塩酸6.59g (63mmol) を加え、析出物をろ取、イソプロパノールで洗浄後、ろ液を減圧留去した。得られた残渣を熱イソプロパノールに溶解させ、不溶分をろ取し、イソプロパノールを減圧留去した。残渣を熱n-ヘプタンで洗浄後、イソプロパノールで再結晶し、乾燥してSodium[O-ethyl (1-naphthyl)methylphosphonate]を3.8g (78%) 得た。

形状：針状結晶

融点：277-281 °C (分解)

¹H-NMR(d₆-DMSO, δ): 0.961(3H, t, J=7Hz), 3.223(2H, d), 3.589(2H, m), 7.365-7.468(4H, m, J=7Hz), 7.651-8.314(3H, m)

3. O-ethyl (1-naphthyl)methylphosphonic acid (リン化合物B) の合成
室温で攪拌下のSodium[O-ethyl (1-naphthyl)methylphosphonate] 1g (3.7mmol) の水溶液10mlに濃塩酸1.9gを加えて1 時間攪拌した。反応混合物をトルエンで抽出し、トルエン相を水洗後、トルエンを減圧留去してO-ethyl (1-naphthyl)methylphosphonic acidを497mg (54%) 得た。

形状：無色油状液体

¹H-NMR(CDCl₃, δ): 1.085(3H, t, J=7Hz), 3.450(2H, d), 3.719(2H, m, 7Hz), 7.369-7.532(4H, m), 7.727-8.043(3H, m), 10.939(1H, s)

(ポリエステルの重合例)

触媒を変更したこと以外は実施例7-1と同様にしてポリエステルを重合した。触媒として用いた化合物と添加量を表7に示す。アルミニウム化合物の添加量はポリエステル中の酸成分に対するアルミニウム原子としての添加量を示し、リン化合物Bの添加量はポリエステル中の酸成分に対するリン原子としての添加量を示す。ポリエチレンテレフタレートがIVが0.65dl/gに到達するまでに要した重合時間(AP)を表7に示す。

また、上記の重合にて得られたIVが0.65dl/gのポリエチレンテレフタレートを常法に従ってチップ化した。このPETレジンチップを用いて熱安

定性パラメータ (TS) と熱酸化安定性パラメータ (TOS) を求めた。結果を表 7 に示す。

また、上記 PET レジンチップを用いてフィルムの製膜、回収ペレットの作成、ならびに回収ペレットによるフィルムの製膜を行った。フィルムの熱安定性と耐熱老化性を評価した結果を表 7 に示す。

本発明の触媒は触媒活性が比較的高く、これを使用して得られた PET からなるフィルムは熱安定性と耐熱老化性の両者ともに優れるものであった。

(比較例 7-1)

触媒として三酸化アンチモンを、その添加量が PET 中の酸成分に対してアンチモン原子として 0.05 モル% となるように使用した以外は実施例 7-1 と同様の操作を行った。三酸化アンチモンとしては、市販の Antimony (III) oxide (ALDRICH CHEMICAL 社製、純度 99.999%) を使用した。三酸化アンチモンは、濃度が約 10 g/l となるようにエチレングリコールに 150℃ で約 1 時間攪拌して溶解させた溶液を使用した。ポリエチレンテレフタレートの IV が 0.65 dl/g に到達するまでに要した重合時間 (AP) を表 7 に示す。

また、上記の重縮合にて得られた IV が 0.65 dl/g のポリエチレンテレフタレートを常法に従ってチップ化した。この PET レジンチップを用いて熱安定性パラメータ (TS) と熱酸化安定性パラメータ (TOS) を求めた。結果を表 7 に示す。

また、上記 PET レジンチップを用いてフィルムの製膜、回収ペレットの作成、ならびに回収ペレットによるフィルムの製膜を行った。フィルムの熱安定性と耐熱老化性を評価した結果を表 7 に示す。

本発明の触媒は触媒活性には優れるが、これを使用して得られた PET からなるフィルムの熱安定性は、実施例のものに比べて劣るものであった。

(比較例 7-2)

比較例 7-1 の触媒に、さらに上述のリン化合物 A をその添加量が PET 中の酸成分に対してリン原子として 0.03 モル% となるように加えたこと以外は比較例 7-1 と同様の操作を行った。三酸化アンチモンとしては、市販の Antimony (III) oxide (ALDRICH CHEMICAL 社製、純度 99.999%) を使用した。三酸

化アンチモンは、濃度が約10 g/lとなるようにエチレングリコールに150℃で約1時間攪拌して溶解させた溶液を使用した。ポリエチレンテレフタレート(I V)が0.65 dl/gに到達するまでに要した重合時間(A P)を表7に示す。リン化合物Aを併用することによる三酸化アンチモンの触媒活性の変化はほとんど認められなかった。

(比較例7-3)

触媒として二酸化ゲルマニウムを、その添加量がPET中の酸成分に対してゲルマニウム原子として0.03モル%となるように使用した以外は実施例7-1と同様の操作を行った。ポリエチレンテレフタレート(I V)が0.65 dl/gに到達するまでに要した重合時間(A P)を表7に示す。

また、上記の重縮合にて得られたI Vが0.65 dl/gのポリエチレンテレフタレートを常法に従ってチップ化した。このPETレジンチップを用いて熱安定性パラメータ(T S)と熱酸化安定性パラメータ(T O S)を求めた。結果を表7に示す。

また、上記PETレジンチップを用いてフィルムの製膜、回収ペレットの作成、ならびに回収ペレットによるフィルムの製膜を行った。フィルムの熱安定性と耐熱老化性を評価した結果を表7に示す。

本発明の触媒は触媒活性には優れるが、これを使用して得られたPETからなるフィルムの熱安定性および耐熱老化性はいずれも、実施例のものに比べて劣るものであった。

(比較例7-4)

触媒としてアルミニウムアセチルアセトネートを、その添加量がPET中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.014モル%となるように使用した以外は実施例7-1と同様の操作を行った。150分間以上重合を行ったが、ポリエチレンテレフタレート(I V)が0.65 dl/gに到達しなかった。

(比較例7-5)

触媒として酢酸リチウム二水和物を、その添加量がPET中の酸成分に対してリチウム原子として0.01モル%となるように使用した以外は実施例7-1と同様の操作を行った。150分間以上重合を行ったが、ポリエチレンテレフタレ

ートのIVが0.65dl/gに到達しなかった。

上記した実施例および比較例から明らかなように、PETレジンチップの熱安定性パラメータが本発明の特許請求の範囲にあるものは、フィルムの熱安定性に優れたものになり、フィルム品位に優れるとともに、屑フィルムを再利用したのも品位に優れたものとなる。一方、本発明の特許請求の範囲外のものは、フィルムの熱安定性に劣るため、屑フィルムを再利用したフィルムの品位は劣るものしか得られない。

また、アルミニウム化合物およびリチウム化合物はもともと触媒活性に劣るが、これにリン化合物を共存した本発明の触媒は触媒活性に優れ、得られるポリエステル熱安定性にも優れたものが得られる。一方、リン化合物をアンチモン化合物と共存して用いても、アンチモン化合物の触媒活性は影響を受けない。

(実施例8-1)

(塩基性酢酸アルミニウムの水溶液の調製例)

塩基性酢酸アルミニウム（ヒドロキシアルミニウムジアセテート；ALDRICH 製）1gに対して50mlの割合で脱イオン水を加え約12時間常温で攪拌した。その後、徐々に液温を上昇しながら攪拌を続けた。液温が約60℃に到達した時点で温度を保持して約2時間攪拌し、さらに液温を上昇しながら攪拌を続け、約75℃に到達した時点で2時間以上攪拌してクリアーな水溶液を得た。

(ポリエステル重合例)

高純度テレフタル酸とその2倍モル量のエチレングリコールから常法に従って製造したビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレート及びオリゴマーの混合物に対し、重縮合触媒として上記塩基性酢酸アルミニウムの水溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.035mol%とIrganox 1425（チバ・スペシャルティケミカルズ社製）の10g/lエチレングリコール溶液を酸成分に対してIrganox 1425として0.02mol%を加えて、窒素雰囲気下、常圧にて245℃で15分間攪拌した。次いで55分間を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて66.5Pa（0.5Torr）としてさらに275℃、66.5Paで90分間重縮合反応を行った。得られたPETのIVとTmを表8に示す。

[表7]

| | 化合物 | 添加量/mol% | AP/分 | TS | TOS | フィルム熱安定性 | フィルム耐熱老化性 |
|------------|-------------------------------------|----------|-------|------|--------|----------|-----------|
| 実施例 7-1 | アルミニウムトリスアセチルアセトネート酢酸リチウム二水和物リン化合物A | 0.014 | | | | | |
| | | 0.01 | | | | | |
| | | 0.03 | 74 | 0.16 | 0.01以下 | ○ | ○ |
| 実施例 7-2 | アルミニウムトリスアセチルアセトネートリン化合物B | 0.014 | | | | | |
| | | 0.03 | 116 | 0.14 | 0.04 | ○ | ○ |
| 比較例 7-1 | 三酸化アンチモン | 0.05 | 75 | 0.23 | 0.01以下 | × | ○ |
| 比較例 7-2 | 三酸化アンチモンリン化合物A | 0.05 | | | | | |
| | | 0.03 | 77 | — | — | — | — |
| 比較例 7-3 | 二酸化ゲルマニウム | 0.03 | 68 | 0.20 | 0.23 | × | × |
| 比較例 7-4 | アルミニウムトリスアセチルアセトネート | 0.014 | 150以上 | — | — | — | — |
| 比較例 7-5 | 酢酸リチウム二水和物 | 0.01 | 150以上 | — | — | — | — |

(実施例 8-2)

(塩基性酢酸アルミニウムのエチレングリコール溶液の調製例)

塩基性酢酸アルミニウム ($\text{CH}_3\text{COOAl}(\text{OH})_2 \cdot 1/3\text{H}_3\text{BO}_3$; ALDRICH 製) をエチレングリコール中で 12 時間以上攪拌し、約 5g/l 濃度のエチレングリコール溶液を得た。

(ポリエステル重合例)

重縮合触媒として、上記塩基性酢酸アルミニウムのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として 0.035 mol % と I r g a n o x 1 4 2 5 (チバ・スペシャルティケミカルズ社製) の 10 g / l エチレングリコール溶液を酸成分に対して I r g a n o x 1 4 2 5 とし 0.02 mol % を加えた以外は実施例 8-1 と同様の操作を行った。得られた PET の IV と T_m を表 8 に示す。

(比較例 8-1)

重縮合触媒として、塩基性酢酸アルミニウム (ヒドロキシアルミニウムジアセテート; ALDRICH 製) の約 10 g / l エチレングリコールスラリーをポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として 0.035 mol % と I r g a n o x 1 4 2 5 (チバ・スペシャルティケミカルズ社製) の 10 g / l エチレングリコール溶液を酸成分に対して I r g a n o x 1 4 2 5 とし 0.02 mol % を加えた以外は実施例 8-1 と同様の操作を行った。得られた PET の IV と T_m を表 8 に示す。

(実施例 8-3)

(塩基性酢酸アルミニウムのエチレングリコール溶液の調製例)

約 1 / 16 モル量のホウ酸で安定化された塩基性酢酸アルミニウム 1 g に対して 10 ml の割合で脱イオン水を加え数時間常温で攪拌した。その後、約 70℃ で約 12 時間攪拌してクリアーな水溶液を得た。該水溶液に対して容量比で 20 倍量のエチレングリコールを加え、室温で数時間攪拌した。その後、該溶液を約 100℃ で数時間攪拌しながら系から水を留去してエチレングリコール溶液を得た。

(ポリエステル重合例)

高純度テレフタル酸とその2倍モル量のエチレングリコールから常法に従って製造したビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート及びオリゴマーの混合物に対し、重縮合触媒として上記塩基性酢酸アルミニウムのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.014mol%とIrganox 1425(チバ・スペシャルティケミカルズ社製)の10g/lエチレングリコール溶液を酸成分に対してIrganox 1425として0.01mol%を加えて、窒素雰囲気下、常圧にて245℃で10分間攪拌した。次いで45分間を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて66.5Pa(0.5Torr)としてさらに275℃、66.5Paで120分間重縮合反応を行った。IVが0.38dl/gのPETが得られた。

(実施例8-4)

(塩基性酢酸アルミニウムの水/エチレングリコール混合溶液の調製例)

塩基性酢酸アルミニウム(ヒドロキシアルミニウムジアセテート;ALDRICH製)1gに対して50mlの割合で脱イオン水を加え12時間常温で攪拌した。その後、約70℃で6時間攪拌してクリアーな水溶液を得た。この水溶液1に対して3倍量(容量比)のエチレングリコールを添加して、室温で6時間攪拌して触媒溶液を得た。

(ポリエステルの重合例)

攪拌機付きの熱媒循環式2リッターステンレス製オートクレーブに高純度テレフタル酸とその2倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して0.3mol%加え、0.25MPaの加圧下250℃にて水を系外に留去しながらエステル化反応を115分間行いエステル化率が95%以上のビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート(BHET)およびオリゴマーの混合物(以下、BHET混合物という)を得た。このBHET混合物に対して、重縮合触媒として上記塩基性酢酸アルミニウムの水/エチレングリコール混合溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.014mol%とIrganox 1425(チバ・スペシャルティケミカルズ社製)の100g/lエチレングリコール溶液を酸成分に対してIrganox 1425として0.01mol%を加えて、窒素雰囲気下常圧にて250℃で15分間攪拌した。次いで60分間を要して275℃ま

で昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて66.5Pa (0.5Torr) としてさらに275℃、66.5Paで重縮合反応を行った。IVが0.61dl/gのPETを得るのに要した重縮合時間は132分であり、本触媒は実用的な触媒活性を有するものであった。得られたPETの物性を表9に示す。

(実施例8-5)

(塩基性酢酸アルミニウムのエチレングリコール溶液の調製例)

上述の塩基性酢酸アルミニウムの水/エチレングリコール混合溶液を90～110℃で数時間攪拌しながら系から水を留去した。その結果、約6.5g/l濃度のエチレングリコール溶液を得た。

(ポリエステル重合例)

重縮合触媒として上記塩基性酢酸アルミニウムのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.014mol%とIrganox 1425 (チバ・スペシャルティケミカルズ社製) の100g/lエチレングリコール溶液を酸成分に対してIrganox 1425として0.01mol%を加えたこと以外は実施例8-4と同様にしてポリエステルの重合した。重合時間は、133分、得られたPETのIVは0.60dl/gであった。その他の物性を表9に示す。

(実施例8-6)

(塩基性酢酸アルミニウムのエチレングリコール溶液の調製例)

塩基性酢酸アルミニウム ($\text{CH}_3\text{COOAl}(\text{OH})_2 \cdot 1/3\text{H}_3\text{BO}_3$; ALDRICH 製) をエチレングリコール中で約70℃で5時間攪拌し、約5g/l濃度のエチレングリコール溶液を得た。

(ポリエステル重合例)

高純度テレフタル酸とエチレングリコールから常法に従って製造したビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート及びオリゴマーの混合物に対し、重縮合触媒として上記塩基性酢酸アルミニウムの5g/lエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.014mol%とIrganox 1425 (チバ・スペシャルティケミカルズ社製) の10g/lエチレングリコール溶液を酸成分に対してIrganox 1425として0.01

mol%を加えて、窒素雰囲気下、常圧にて245℃で10分間攪拌した。次いで50分間を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて13.3 Pa (0.1 Torr) としてさらに275℃、13.3 Paで重縮合反応を行った。90分間重縮合反応を行いIV 0.65 dl/gのPETを得た。得られたPETのAVは2当量/トン、T_mは256℃、L値は68.9、a値は-2.3、b値は4.2であった。

(実施例8-7)

(乳酸アルミニウムのエチレングリコール溶液の調製例)

乳酸アルミニウムの約67 g/lの水溶液を常温で調製した。その後、エチレングリコールを加え、約100℃で加熱することで水を留去し、約29 g/lのエチレングリコール溶液を得た。

(ポリエステル重合例)

重縮合触媒として上記乳酸アルミニウムのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.014 mol%とIrganox 1425 (チバ・スペシャルティケミカルズ社製) の100 g/lエチレングリコール溶液を酸成分に対してIrganox 1425として0.01 mol%を加えたこと以外は実施例8-4と同様にしてポリエステルの重合した。重合時間は、124分、得られたPETのIVは0.60 dl/gであった。その他の物性を表9に示す。

(比較例8-2)

重縮合触媒として、乳酸アルミニウムの約5 g/lエチレングリコールスラリーをポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.014 mol%とIrganox 1425 (チバ・スペシャルティケミカルズ社製) の100 g/lエチレングリコール溶液を酸成分に対してIrganox 1425として0.01 mol%を加えたこと以外は実施例8-4と同様にしてポリエステルの重合した。重合時間は168分、得られたPETのIVは0.61 dl/gであり、触媒活性に劣るものであった。

(評価結果)

本発明の実施例および比較例から、カルボン酸アルミニウム塩を溶解した溶液

を触媒として用いた場合はいずれも重合活性に優れ、得られるポリエステル品質にも優れるのに対して、溶解せずに触媒として用いた場合は重合活性に劣る結果となる。

[表8]

| | 成分 | 形状 | 添加量 (mol%) | 重合 時間 (分) | ポリエステル物性 | |
|--------|-----------------|---------------|------------|--------------|-----------|---------|
| | | | | | IV (dl/g) | Tm (°C) |
| 実施例8-1 | 塩基性酢酸アルミニウム | 水溶液 | 0.035 | | | |
| 実施例8-2 | Iradox1425 | | 0.02 | 90 | 0.47 | -257 |
| | 塩基性酢酸アルミニウム・ホウ酸 | エチレングリコール溶液 | 0.035 | | | |
| 比較例8-1 | Iradox1425 | | 0.02 | 90 | 0.48 | -257 |
| | 塩基性酢酸アルミニウム | エチレングリコールスラリー | 0.035 | 90 | 0.22 | -256 |

[表9]

| | 成分 | 形状 | 添加量 (mol%) | 重合 時間 (分) | ポリエステル物性 | | | | | | |
|--------|-------------|---------------|------------|--------------|-----------|---------------------------|------|------|-----|---------|----------|
| | | | | | IV (dl/g) | ΔV (当量ton ⁻¹) | L値 | a値 | b値 | Tm (°C) | Tcl (°C) |
| 実施例8-4 | 塩基性酢酸アルミニウム | 水/エチレングリコール溶液 | 0.014 | | | | | | | | |
| 実施例8-5 | Iradox1425 | | 0.01 | 132 | 0.61 | <1 | 64.9 | -1.7 | 3.7 | 256 | 147 |
| | 塩基性酢酸アルミニウム | エチレングリコール溶液 | 0.014 | | | | | | | | |
| 実施例8-7 | Iradox1425 | | 0.01 | 133 | 0.60 | <1 | 66.6 | -2.2 | 4.0 | 256 | 143 |
| | 乳酸アルミニウム | エチレングリコール溶液 | 0.014 | 124 | 0.60 | 3 | 66.6 | -2.1 | 4.4 | 256 | 148 |

〔産業上の利用分野〕

本発明のポリエステルは、例えば、衣料用繊維、カーテン、カーペット、ふとんわた等に代表されるインテリア・寝装用繊維、タイヤコード、ロープ等に代表される産業資材用繊維、各種織物、各種編物、短繊維不織布、長繊維不織布等の繊維、包装用フィルム、工業用フィルム、光学用フィルム、磁気テープ用フィルム、写真用フィルム、缶ラミネート用フィルム、コンテナ用フィルム、熱収縮フィルム、ガスバリアフィルム、白色フィルム、易カットフィルム等のフィルム、非耐熱延伸ボトル、耐熱延伸ボトル、ダイレクトブローボトル、ガスバリアボトル、耐圧ボトル、耐熱圧ボトル等の中空成形体、A-PETやC-PET等のシート、ガラス繊維強化ポリエステル、エラストマー等に代表されるエンジニアリングプラスチックなどの各種成形物、および塗料や接着剤などへの応用が可能である。

請 求 の 範 囲

1. アルカリ金属およびそれらの化合物ならびにアルカリ土類金属およびそれらの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種と、アルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有し、かつそれらを下記（1）および（2）式を満足する量含有することを特徴とするポリエステル。

$$(1) \langle M \rangle < 0.05$$

$$(2) \langle M \rangle / \langle A1 \rangle \leq 20$$

（ $\langle M \rangle$ はポリエステル中の酸成分に対するアルカリ金属原子とアルカリ土類金属原子の合計のモル%を示し、 $\langle A1 \rangle$ はポリエステル中の酸成分に対するアルミニウム原子のモル%を示す。）

2. アルミニウムおよびその化合物の含有量が下記（3）式を満足することを特徴とする請求項1記載のポリエステル。

$$(3) 0.001 \leq \langle A1 \rangle \leq 0.05$$

（ $\langle A1 \rangle$ はポリエステル中の酸成分に対するアルミニウム原子のモル%を示す。）

3. アルカリ金属原子とアルカリ土類金属原子を合計で25ppm以下の量含有することを特徴とする請求項1または2のいずれかに記載のポリエステル。

4. アルカリ土類金属が含有されていないことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポリエステル。

5. リン化合物を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のポリエステル。

6. アルカリ金属およびそれらの化合物ならびにアルカリ土類金属およびそれらの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種と、アルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種、ならびにリン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有し、かつそれらを下記（4）～（6）式を満足する量含有することを特徴とするポリエステル。

$$(4) 0.1 \leq [M] \leq 150$$

$$(5) [M] / [A1] \leq 40$$

$$(6) [P] / [A1] \geq 0.01$$

(式(4)～(6)中、[M]はポリエステル中に含まれるアルカリ金属原子とアルカリ土類金属原子の合計量(ppm)を示し、[A1]および[P]はポリエステル中に含まれるアルミニウム原子とリン原子の量(ppm)をそれぞれ示す。)

7. アルミニウムおよびその化合物の含有量が下記(7)式を満足することを特徴とする請求項6記載のポリエステル。

$$(7) 0.5 \leq [A1] \leq 500$$

(式(7)中、[A1]はポリエステル中に含まれるアルミニウム原子の量(ppm)を示す。)

8. リン化合物の含有量が下記(8)式を満足することを特徴とする請求項6または7に記載のポリエステル。

$$(8) 1 \leq [P] \leq 1000$$

(式(8)中、[P]はポリエステル中に含まれるリン原子の量(ppm)を示す。)

9. リチウム、ナトリウム、カリウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウムおよびそれらの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種と、アルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種、ならびにリン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有し、かつリチウム、ナトリウム、カリウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウムおよびそれらの化合物の含有量の合計がポリマー10⁶g当たり金属原子換算で7.0モル以下であることを特徴とするポリエステル。

10. アルミニウムおよびその化合物の含有量がアルミニウム原子換算で0.5～500ppmであることを特徴とする請求項9に記載のポリエステル。

11. リン化合物の含有量がリン原子換算で1～1000ppmであることを特徴とする請求項9または10に記載のポリエステル。

12. アルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種、およびリン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種ならびにフェノール系化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有するポリエステルであつ

て、かつポリエステル中に含まれるリン原子の量 [P] (ppm) とアルミニウム原子の量 [Al] (ppm) の比が 0.01～50 の範囲にあることを特徴とするポリエステル。

13. アルミニウムおよびその化合物の含有量がアルミニウム原子換算で 0.5～500 ppm であることを特徴とする請求項 12 に記載のポリエステル。

14. リン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種ならびにフェノール系化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有するポリエステルであって、かつポリエステル中に含まれる金属原子の総量がポリエステルに対して 100 ppm 以下であることを特徴とするポリエステル。

15. リン化合物の含有量がリン原子換算で 1～1000 ppm であることを特徴とする請求項 12～14 のいずれかに記載のポリエステル。

16. ポリエステル中に含まれるリン化合物とフェノール系化合物が互いに結合した化合物であることを特徴とする請求項 12～15 のいずれかに記載のポリエステル。

17. アルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種とリン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有するポリエステルであって、ポリエステル中に含まれるリン原子の量 (ppm) のアルミニウム原子の量 (ppm) に対する比が 0.5～20 の範囲にあることを特徴とするポリエステル。

18. ポリエステル中に含まれるアルミニウム原子の含有量が 1 ppm～100 ppm の範囲にあることを特徴とする請求項 17 に記載のポリエステル。

19. ポリエステル中に含まれるリン原子の含有量が 5 ppm～200 ppm の範囲にあることを特徴とする請求項 17 または 18 に記載のポリエステル。

20. 請求項 1～19 のいずれかに記載の金属および／または化合物を触媒として用いて製造された当該請求項に記載のポリエステル。

21. 請求項 1～19 のいずれかに記載の金属および／または化合物を触媒として用いることを特徴とする当該請求項に記載のポリエステルの製造方法。

22. ポリエステルを製造する際に、アルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種とリン化合物からなる群より選ばれる少なくとも

一種を添加し、かつ添加したリン原子とアルミニウム原子のモル比が0.5～20の範囲にあることを特徴とするポリエステル製造方法。

23. アルミニウム原子の添加量が、ポリエステルを構成する酸成分に対して0.001mol%～0.1mol%の範囲にあることを特徴とする請求項22に記載のポリエステルの製造方法。

24. リン原子の添加量が、ポリエステルを構成する酸成分に対して0.005mol%～0.2mol%の範囲にあることを特徴とする請求項22または23に記載のポリエステルの製造方法。

25. 請求項22～24のいずれかに記載の方法によって製造されたポリエステル。

26. アルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種とリン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種とからなるポリエステル重合触媒であって、リン原子とアルミニウム原子のモル比が0.5～20の範囲にあることを特徴とするポリエステル重合触媒。

27. 請求項26に記載の触媒を用いて製造されたポリエステル。

28. ポリエステルを製造する際に、請求項26に記載の触媒を用いることを特徴とするポリエステルの製造方法。

29. ポリエステル重合触媒であって、この触媒を用いて重合したポリエチレンテレフタレート（PET）の熱安定性パラメータ（TS）が下記（9）式を満たすことを特徴とするポリエステル重合触媒。

$$(9) TS < 0.20$$

（上記式中、TSは固有粘度（ $[IV]_t$ ）が0.64～0.66 dl/gのPET 1gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、非流通窒素雰囲気下で300℃にて2時間熔融状態に維持した後の固有粘度（ $[IV]_t$ ）から、次式により計算される数値である。

$$TS = 0.245 \left([IV]_t^{-1.47} - [IV]_t^{-1.47} \right)$$

30. 前記触媒の構成成分として、リン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項29に記載のポリエステル重合触媒。

31. 金属または金属化合物とリン化合物とからなるポリエステル重合触媒で

あって、活性パラメータ (AP) が下記 (10) 式を満足するポリエステル重合触媒。

$$(10) \text{ AP (min)} < \text{APX (min)}$$

(上記式 (10) 中、APは所定量の触媒を用いて275℃、0.1 Torrの減圧度で固有粘度が0.65 dl/gのポリエチレンテレフタレート (PET) を重合するのに要する時間 (min) を示す。APXは上記触媒のうち金属または金属化合物のみを上記と同じ量だけ用いて上記と同じ条件でPETを重合するのに要する時間 (min) を示す。)

32. さらに、前記触媒を用いて重合したポリエチレンテレフタレート (PET) の熱安定性パラメータ (TS) が下記 (9) 式を満たすことを特徴とする請求項31に記載のポリエステル重合触媒。

$$(9) \text{ TS} < 0.20$$

33. さらに、前記触媒を用いて重合したポリエチレンテレフタレート (PET) の熱酸化安定性パラメータ (TOS) が下記式 (11) を満たすことを特徴とする請求項29～32のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

$$(11) \text{ TOS} < 0.10$$

(上記式 (11) 中、TOSは溶融重合したIVが0.64～0.66 dl/gのPETレジジンチップを冷凍粉碎して20メッシュ以下の粉末として130℃で12時間真空乾燥したもの0.3gをガラス試験管に入れ70℃で12時間真空乾燥した後、シリカゲルで乾燥した空気下で230℃、15分間加熱した後のIVから、下記計算式を用いて求められる。

$$\text{TOS} = 0.245 \left([\text{IV}]_{11}^{-1.47} - [\text{IV}]_1^{-1.47} \right)$$

[IV]₁ および [IV]₁₁ はそれぞれ加熱試験前と加熱試験後のIV (dl/g) を指す。)

34. さらに、活性パラメータ (AP) が下記式 (12) を満たすことを特徴とする請求項29～33のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

$$(12) \text{ AP (min)} < 2 \text{ T (min)}$$

(上記式 (12) 中、APは所定量の触媒を用いて275℃、0.1 Torrの減圧度で固有粘度が0.65 dl/gのポリエチレンテレフタレートを重合する

のに要する時間 (min) を示し、Tは三酸化アンチモンを触媒として生成ポリエチレンテレフタレート中の酸成分に対してアンチモン原子として0.05mol%となるように添加した場合のAPである。)

35. 前記触媒の構成成分として、アルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項29～34のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

36. 水および/または有機溶媒に、カルボン酸アルミニウム塩からなる群より選ばれる少なくとも1種を溶解した溶液からなるポリエステル重合触媒。

37. カルボン酸アルミニウム塩が酢酸のアルミニウム塩の構造を有する化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項36記載のポリエステル重合触媒。

38. リン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種をさらに含むことを特徴とする請求項36又は37に記載のポリエステル重合触媒。

39. カルボン酸アルミニウム塩からなる群より選ばれる少なくとも1種を予め水に溶解した溶液を用いることを特徴とする請求項36～38のいずれかに記載のポリエステル重合触媒の製造方法。

40. ポリエステルを製造する際に、請求項29～38のいずれかに記載のポリエステル重合触媒を用いることを特徴とするポリエステルの製造方法。

41. 請求項29～38のいずれかに記載のポリエステル重合触媒を用いて製造されたポリエステル。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00266

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G63/84

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G63/00-63/91

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1926-2002 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2002 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2002 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2002 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|--|
| X A | JP 2000-302854 A (Toyobo Co., Ltd.), 31 October, 2000 (31.10.00), Column 1, lines 2 to 12; column 4, lines 6 to 29; column 5, lines 6 to 9 (Family: none) | 1-4, 20, 21, 36, 37, 40, 41 5-19, 22-35, 38, 39 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art


"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 April, 2002 (15.04.02)Date of mailing of the international search report
23 April, 2002 (23.04.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

| | | |
|--|--|---|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08G 63/84 | | |
| B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08G 63/00-63/91 | | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-2002年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002年 | | |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| X A | JP 2000-302854 A (東洋紡績株式会社) 2000. 10. 31、第1欄第2-12行、第4欄第6-29 行、第5欄第6-9行 (ファミリーなし) | 1-4, 20, 21, 36 , 37, 40, 41 5-19, 22-35, 38, 39 |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | |
| * 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献 | | |
| 国際調査を完了した日 15. 04. 02 | 国際調査報告の発送日 23.04.02 | |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官 (権限のある職員) 森川 聡 電話番号 03-3581-1101 内線 3455 | 4 J 9268  |